الجمهورية العربية السورية
جامعة حلب
كلية العلوم – قسم الفيزياء

تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير ITO والمحضرة بتقانة الـــ SOL-GEL ودراسة خصائصها البنيوية والضوئية

دراسة أعدت لنيل درجة الماجستير في الفيزياء

إعداد

رولا الياس ماريني

1431هـــ - 2010 م

الجمهورية العربية السورية
جامعة حلب
كلية العلوم – قسم الفيزياء

تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير ITO والمحضرة بتقانة الـ SOL-GEL ودراسة خصائصها البنيوية والضوئية

دراسة أعدت لنيل درجة الماجستير في الفيزياء

إعداد

رولا الياس ماrديني

إشراف

الأستاذ الدكتور
مصطفى أفيوني

الأستاذ الدكتور
منير الحامض

كلمة شكر

أبدأ كلمتي بشكر الله تعالى وحمده أن وفقني في إنجاز هذا العمل، وأتشرف بأن أتوجه بخالص الشكر والامتنان لراعي العلم والعلماء وصاحب اليد البيضاء في تقديم كل الدعم الممكن للبحث العلمي في بلدنا الحبيب

السيد الرئيس الدكتور بشار الأسد

وأتوجه بالشكر إلى القيادة السياسية ممثلة بالرفيق الأستاذ الدكتور محمد يوسف الهاشم أمين فرع جامعة حلب لحزب البعث العربي الاشتراكي والقيادة العلمية الممثلة بالأستاذ الدكتور نضال شحادة رئيس جامعة حلب.

كما أشكر عمادة كلية العلوم الممثلة بالأستاذ الدكتور صفوان عاشور ونائبيه.

وأتقدم بجزيل الشكر إلى أستاذي المشرفين الأستاذ الدكتور مصطفى أفيوني والأستاذ الدكتور منير الحامض على جهودهما التي بذلاها لإنجاح هذا العمل.

وأشكر كل من الدكتور ناصر سعد الدين والدكتور محمد أمين البيك على تحكيم هذه الأطروحة وإغنائها بملاحظاتهما القيمة.

وأتوجه بخالص الشكر والتقدير إلى كل يد بيضاء ساهمت في إنجاح هذا العمل بشكل مباشر أو غير مباشر من الدكاترة والعاملين في قسم الفيزياء وأخص بالشكر كل من السادة:

- الأستاذ الدكتور نصوح علايا – رئيس تحرير مجلة بحوث جامعة حلب.
- الأستاذ الدكتور عبد القادر حريري – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب.
- الدكتور أحمد قصي حجو – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب.
- الدكتور وائل العبد الله – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة البعث.
- السيد أحمد وائل دبل – هيئة الطاقة الذرية السورية – دمشق.
- السيد غياث معراتي– قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب.
- السيد فريدريك بيشو – معهد الإلكترونيات الجنوبي IES – جامعة مونبلييه الثانية – فرنسا.

- السيد تيري كورب – جامعة بربينيان – فرنسا.
- الآنسة باسمة حربلي – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب.
- الآنسة سمر أبو راس – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب.
- الآنسة وفاء حاج اسماعيل – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب.
- الآنسة إيمان أبو بكر – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب.
- الآنسة ابتسام الخضر – قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب.

وأخيراً أتقدم بالشكر إلى أهلي وعائلتي التي كانت سنداً كبيراً في كل خطوة أنجزتها.

واللـــــــــه ولـــــــــــــــي التــوفيـــــــــق

رولا الياس مارديني

شـــهادة

نشهد أن العمل الموصوف في هذه الرسالة هو نتيجة بحث علمي قامت به المرشحة رولا الياس مارديني تحت إشراف الأستاذ الدكتور مصطفى أفيوني ومشاركة الأستاذ الدكتور منير الحامض في قسم الفيزياء بكلية العلوم - جامعة حلب وأي رجوع إلى بحث آخر في هذا الموضوع موثق في النص.

المرشحة	المشرف	المشرف المشارك
رولا الياس مارديني	أ. د. مصطفى أفيوني	أ. د منير الحامض

حلب 2010

CERTIFICATE

We declare that this work described in this thesis is the consequence of the scientific research effectuated by Ms. Roula Elias Mardini and supervision of Prof. Dr. M.Afyuni & Prof. Dr. M. Al-hamed at the department of physics, Faculty of Sciences at University of Aleppo any references to other research work has been duly certified in the text.

Candidate	*Directors of Study*
R. E. Mardini	*Prof. Dr. M. Afyuni & M. Al-hamed*

Aleppo 2010

تصريح

أصرح بأن هذا البحث :

"تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الانديوم المشوب بالقصدير *ITO* والمحضرة بتقانة الـ *SOL-GEL* ودراسة خصائصها البنيوية والضوئية"

لم يسبق أن قدم لأي شهادة ، ولا هو مقدم حالياً للحصول على شهادة أخرى .

المرشحة

رولا الياس مارديني

DECLARATION

It is hereby declared that this work has not already been accepted for any degree and it is not also being submitted concurrently for any other degree.

(CANDIDATE)

R. E. Mardini

لجنة المناقشة والحكم

اسم الدكتور	الرتبة العلمية	الجامعة	
الدكتور منير الحامض	أستاذ	حلب	رئيساً ومشرفاً
الدكتور محمد أمين البيك	أستاذ مساعد	حلب	عضواً
الدكتور ناصر سعد الدين	أستاذ مساعد	البعث	عضواً

الأبحاث العلمية المنشورة المتعلقة بالبحث

١. أفيـوني مصطفى ، الحـامض مـنير ، مـارديني رولا

" تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الإنديوم المشاب بالقصدير (ITO) بتقانة المحلول الجيلاتيني Sol-Gel بطريقة التدفق (Flow Coating process) "

مجلة بحوث جامعة حلب، سلسلة العلوم الأساسية لعام 2009 العدد رقم 67.

٢. أفيـوني مصطفى ، الحـامض مـنير ، مـارديني رولا

" دراسة الخصائص البنيوية والشكلية للأفلام الرقيقة المحضّرة من أكسيد الإنديوم المشاب بالقصدير (ITO) بتقانة المحلول الجيلاتيني Sol-Gel بطريقة التدفق "

مجلة بحوث جامعة حلب، سلسلة العلوم الأساسية لعام 2010 العدد رقم 69.

٣. أفيـوني مصطفى ، الحـامض مـنير ، مـارديني رولا

" دراسة الخصائص الضوئية لأفلام أكسيد الإنديوم المشاب بالقصدير المحضرة بتقانة الـ Sol-Gel باستخدام طريقة التغطية بالتدفق "

مجلة بحوث جامعة حلب، سلسلة العلوم الأساسية لعام 2010 العدد رقم 71.

مقدمة

تعد الأفلام الرقيقة الشفافة نصف الناقلة المحضرة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير **Indium Tin Oxide** والتي تسمى اختصاراً **ITO** أساساً للعديد من التطبيقات الإلكتروضوئية، كالخلايا الشمسية والشاشات المسطحة وشاشات البلورات السائلة LCD والحساسات الغازية والكواشف البصرية، لأنها تجمع مابين النفوذية العالية في المجال المرئي من الطيف الكهرطيسي والناقلية الكهربائية العالية بالإضافة إلى التصاقها الجيد على الركائز المستخدمة. وعلى الرغم من وجود طرائق تحضير كيميائية وفيزيائية مختلفة لأفلام ITO، إلا أننا عمدنا إلى استخدام تقانة الـ **Sol-Gel** في التغطية نظراً لسهولة استخدامها وانخفاض كلفة المواد والتقانة المستخدمة وإمكانية التحكم بنسب التكوين وإمكانية الترسيب على مختلف أشكال الركائز، والأفضل من ذلك أنها تساعدنا في مجال الطاقات البديلة ولا تسبب أضراراً بيئية.

يقسم هذا البحث إلى خمس مراحل:

١. **<u>المرحلة الأولى:</u>**

تم في هذه المرحلة استعراض لمحة تاريخية عن أهم ما أنجز من أبحاث عالمية تتعلق بهذا البحث ثم عرض مختصر للدراسة البنيوية التي تمثلت في تعريف علم البلورات وأنواع الشبكات البلورية كما تم التطرق للحديث عن الأشعة السينية.

٢. **<u>المرحلة الثانية:</u>**

في هذه المرحلة تم شرح أهم طريقتين لتشكيل الأفلام مانعة الانعكاس، وتم عرض أهم المعاملات الضوئية التي استخدمت في دراسة الخصائص الضوئية للأفلام المحضرة.

٣. المرحلة الثالثة:

تم التحدث عن أهم أنواع الركائز المستخدمة والإجراءات المتبعة في تنظيفها قبل استخدامها في الترسيب، وتم التطرق إلى أهم طرائق الترسيب الكيميائية والفيزيائية المختلفة بما فيها تقانة الـــ Sol-Gel التي اتبعناها في هذا العمل مع شرح مفصل لأهم طرائقها، ثم تم عرض الأجهزة والأدوات المستخدمة مع شرح موجز لها.

٤. المرحلة الرابعة:

قمنا في هذه المرحلة بشرح الطريقة الكيميائية المناسبة المستخدمة لتحضير أفلام ITO بما في ذلك من المواد البدئية المستخدمة والمحل المناسب ودرجة الحرارة المثلى والطريقة المتبعة ألا وهي طريقة التغطية بالتدفق. ثم قمنا بدراسة الأفلام المحضرة بنيوياً باستخدام مطيـــافية انعراج الأشعة الســـينية و تقانة المجهر الإلـــكتروني الماسح SEM و جهازي قياس السماكات Ellipsometer و Profilometer، وضوئياً باستخدام مطيافية UV-VIS، وقمنا بدراسة كهربائية موجزة جداً تأكيداً للنتائج التي حصلنا عليها بنيوياً وضوئياً.

٥. المرحلة الخامسة:

أخيراً قمنا بعرض مختصر باللغة الإنكليزية للبحث المنجز متطرقين فيه إلى أهم النتائج التي تم التوصل إليها.

دراسة مرجعية

لقد جذبت الأفلام الرقيقة الناقلة الشفافة أنظار الباحثين في الفترة الأخيرة كونها تتمتع بخصائص مهمة جعلت منها أساساً لكثير من التطبيقات، وتم اتباع طرائق عديدة لتطويرها وتحسين خصائصها بحيث نحصل على أفلام منخفضة الكلفة نسبياً ولا تسبب ضرراً بيئياً.

فيما يلي نقدم دراسة تاريخية للأبحاث التي أجريت في مجال أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير.

تحضير أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير ITO:

– درس D.C. Cameron وزملاؤه [11] من أيرلندا عام / 2001 / أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير المرسبة على ركائز زجاجية مغطاة بطبقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم بتقنية التغطية بالغمس باستخدام كلوريد الإنديوم وكلوريد القصدير كمواد بادئة، ووجد أن هذه الأفلام ذات بنية بلورية مكعبة، وتم قياس المقاومة النوعية باستخدام طريقة النقاط الأربعة وتبين أنها تعتمد بشدة على تركيز الإشابة ودرجة الحرارة لتبلغ قيمتها الصغرى $\rho=9.5\times10^{-4}\Omega cm$ عندما كانت الإشابة بتركيز 10% ودرجة الحرارة 500^oC، وقيست النفوذية للأفلام ذات السماكة 250nm المحضرة ضمن الشرطين السابقين ووجد أنها بحدود 90% عند الطول الموجي 900 nm.

– درس M.J. Alam وزملاؤه [4] من أيرلندا عام / 2002 / الخصائص البنيوية والضوئيـــة والكهربائيـــة لأفلام أكسيد الإنديوم المشـــوب بالقصدير المرســـبة بطريقة الـــ Sol-Gel على ركائز سيليكونية وركائز من زجاج الكوارتز، وأيضاً على ركائز مغطاة بأكسيد التيتانيوم وأكسيد التانتاليوم، حيث عولجت هذه الأفلام بوجود غازات مختلفة: هواء، أكسيجين، نتروجين. ووجد أنه بالمعالجة الحرارية بدرجات أعلى من 400^oC وتحت الضغط الجوي يبدأ التحول من البنية اللابلورية إلى البنية البلورية المكعبة لأكسيد الإنديوم. كما أنه لم يلاحظ وجود توجه بلوري مفضل، ولا وجود لمركبات أخرى وهذا دليل على توزع القصدير ضمن البنية البلورية لأكسيد الإنديوم. ووجد أنه بزيادة درجة الحرارة أثناء المعالجة الحرارية يتحسن التبلور. وتم الحصول على نتائج مشابهة

عند المعالجة الحرارية في جو من الأكسيجين أو النتروجين. وبلغت نفوذية الأفلام المحضرة 87% , 88% , 89% من أجل الأفلام المعالجة حرارياً في الدرجة 700^oC في جو من الهواء والأكسيجين والنتروجين على الترتيب. ولوحظ أن الفلم المشوب بنسبة 10% والمعالج في جو من الهواء أو الأكسيجين أو النتروجين تنخفض قيمة مقاومته النوعية عند ارتفاع درجة الحرارة وصولاً إلى الدرجة 500^oC، ويترافق ذلك مع تحسن البنية البلورية، وتبين أن كلاً من تركيز حاملات الشحنة ومعامل حركية هول يبديان السلوك ذاته عند المعالجة الحرارية في جو من الهواء أو الأكسيجين أو النتروجين: يزداد تركيز حاملات الشحنة ويتناقص معامل حركية هول بازدياد درجة الحرارة.

– درس J.A. Roger وزملاؤه [28] من فرنسا عام / 2002 / أفلام أكسيد الإنديوم المشوبة بالقصدير ITO الرقيقة المحضرة بطريقة الـ Sol–Gel وبتقنية التغطية بالغمس باستعمال محلولي كلوريد الإنديوم وكلوريد القصدير كمواد بادئة. وتمت مقارنة الخصائص الكهربائية والبنيوية للأفلام المعالجة حرارياً بالطريقة السريعة (RTA) Rapid Thermal Annealing في الدرجة 500^oC خلال 6 دقائق بخصائص الأفلام المعالجة حرارياً بالطريقة الكلاسيكية (CTA) Classic Thermal Annealing عند الدرجة نفسها لمدة 30-60 min ، وتم تحسين الخصائص الكهربائية بترسيب أفلام ذات طبقات متعددة، ولوحظ بأن ناقلية أفلام ITO المحضرة بطريقة (RTA) أعلى من تلك المحضرة بطريقة (CTA)، وأعطت صور المجهر الإلكتروني النافذ (XTEM) Cross-Section Transmission Electron Microscopic للأفلام متعددة الطبقات تصوراً عن طريقة تبلورها.

– درس T.F. Stoica وزملاؤه [34] من ألمانيا وفرنسا عام / 2003 / الخصائص التشكلية والبنيوية والضوئية لأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير المحضرة بدءاً من محلولي ألكوكسيد الإنديوم وألكوكسيد القصدير وبتقانة الـ Sol-Gel بطريقة التغطية باللف للحصول على أفلام ذات طبقة واحدة متعددة التبلور بسماكة 50-60 nm. وتبين أن هذه الأفلام تتمتع ببنية حبيبية ناعمة والتصاق جيد، وأنها تتألف من ثلاث مناطق مختلفة عن بعضها من حيث المسامية وحجم الحبيبة البلورية: فالمنطقتان العليا والسفلى أكثر كثافة من المنطقة الوسطى التي يكون فيها تركيز المسامات أكبر. وتم حساب الفجوة

الطاقية للانتقالات الإلكترونية غير المباشرة حيث تبين أنها تساوي 3.3 eV. كما أبدت هذه الأفلام نفوذية عالية أكبر من 90% في المجال المرئي من الإشعاع الكهرطيسي.

– درس Shigeyuki Seki وزملاؤه [32] من اليابان عام / 2003 / أفلام أكسيد الإنديوم المشوبة بالقصدير ITO المحضرة بتقنية الـ Sol-Gel بطريقة التغطية بالغمس على ركائز زجاجية باستعمال محلولي كلوريد الإنديوم وكلوريد القصدير في الإيثانول، وتمت إضافة مثبت مما حسّن التصاق المحلول الجيلاتيني على الركيزة. ولقد أدى تكرار عمليتي التغطية والمعالجة الحرارية اللتين زادتا سماكة الفلم إلى تخفيض قيمة المقاومة النوعية إلى $6\times10^{-4}\,\Omega cm$ ، كما أدت المعالجة الحرارية في جو من الآزوت والهيدروجين (بنسبة $N_2/H_2 = 99.9/0.1$) إلى تخفيضها إلى $5.7\times10^{-4}\,\Omega cm$ مما زاد قيمة كل من تركيز حاملات الشحنة إلى $4.8\times10^{20}\ cm^{-3}$ والحركية إلى $20\ cm^2.v^{-1}.s^{-1}$.

– درس M.G. Blanchin وزملاؤه [9] من فرنسا عام / 2003 / أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير ITO الرقيقة متعددة الطبقات باستخدام تقنية الـ Sol-Gel بطريقة التغطية بالغمس باستعمال كلوريد الإنديوم وكلوريد القصدير كمواد بادئة، وتبين أن الخصائص الكهربائية تتحسن بشكل جيد كلما تعددت الطبقات المرسبة، ولوحظ تحسن جيد في البنية عائد إلى عمليات المعالجة الحرارية المتتابعة، كما ظهرت في أعلى كل طبقة مرسبة بعد المعالجة الحرارية قشرة، وقادت عملية إعادة التبلور إلى تكثيف أكثر وخصوصاً في مناطق القشرات، والتي تبين أنها العامل الرئيسي الذي يتحكم في الكثافة الكلية والناقلية الكهربائية للفلم.

– درس Y.T. Chang وزملاؤه [12] من تايوان عام / 2005 / الأفلام المحضرة من محلول نترات الإنديوم في الإيثانول مضافاً إليه كلوريد القصدير، وتمت تغطية الركائز الزجاجية بطريقة الغمس وعولجت حرارياً بالدرجة 550^oC، وتم التوصل إلى أنه يمكن التحكم بخصائص الفلم المتشكل من خلال التحكم بشروط التحضير، فمن أجل إشابة بالقصدير تبلغ 8% حصلوا على مقاومة مربعة تتراوح بين 27000Ω و 1400Ω، وبلغت النفوذية 80% في الأفلام ذات السماكة 200 nm ضمن المجال المرئي، وتبين من فحص تشكل السطح بوساطة الـ SEM أنه منتظم على نطاق مساحة كبيرة.

– درس REN Dong-yan وزملاؤه [27] من الصين عام / 2006 / أفلام ITO الرقيقة الشفافة المحضرة بطريقة الـ Sol-Gel بتقنية الغمس على ركائز زجاجية من الكوارتز، حيث استخدمت نترات الإنديوم وكلوريد القصدير كمواد بدئية واستخدمت التقنيتين XRD و SEM لدراسة عملية تحول المحلول الجيلاتيني إلى فلم متبلور والبنية البلورية للفلم، وتمت دراسة تأثير طريقة التحضير على الأداء الكهربائي للفلم باستخدام تقنية النقاط الأربعة، وبينت النتائج أن عملية تبلور فلم ITO تكتمل عند وصول درجة الحرارة إلى 600^oC وأنها تتمتع ببنية مسامية، وأن المقاومة النوعية للأفلام تتناقص بارتفاع درجة الحرارة وتبلغ قيمة صغرى عند هذه الدرجة، ولوحظ أن التبريد السريع يعمل على تخفيض المقاومة النوعية، كما وجد أن الناقليـة الكهربائية ازدادت بازدياد عدد طبقات التغطية، ولم يؤثر معدل السحب على ناقليـة الأفلام طالما أنه ضمن المجال (3-21 cm/min)، وكشفت صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM أن هذه الأفلام تتكون من جزيئات كروية ومسامات، حيث تؤثر الكثافة بشدة على ناقلية الأفلام، ومن الممكن زيادة الكثافة والناقلية بشكل ملحوظ عن طريق التبريد السريع.

– درس M.A. Aegerter وزملاؤه [3] من ألمانيا عام / 2006 / أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير المرسبة على ركائز زجاجية بتقنية الـ Sol-Gel بطريقة اللف والمحضرة بطريقتين مختلفتين استخدم في إحداهما محلول مكون من مزيج من محلول نترات الإنديوم ومحلول خلات القصدير، أما في الأخرى فقد تمت إضافة جزيئات ITO نانومترية إلى الإيثانول، وعولجت الأفلام المتشكلة في الدرجة 550^oC ثم عرّضت إلى مزيج غازي $(N_2/H_2 :92/8)$ في الدرجة 300^oC، ووجد أن المقاومة النوعية للأفلام المحضرة بالطريقة الأولى والتي تساوي $\rho=6.4\times10^{-4}\Omega cm$ أخفض مما حصلوا عليه في الطريقة الثانية $\rho=1.6\times10^{-2}\Omega cm$، كما أن كلا القيمتين تنخفضان عند المعالجة الحرارية في درجات حرارة أعلى لتصبحا $\rho=3.3\times10^{-4}\Omega cm$ و $\rho=1.4\times10^{-3}\Omega cm$ على الترتيب عند الدرجة 900^oC ، وتم تعليل اختلاف قيم المقاومة النوعية إلى اختلاف الخصائص التشكلية والبنيوية للأفلام. أما النفوذية فقد كانت بحدود 90% في المجال المرئي من الإشعاع الكهرطيسي.

– درس Sung-Jei Hong وزملاؤه [19] من كوريا عام / 2006 / الخصائص الضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير المحضرة باستخدام محلول

الإنديوم – القصدير العضوي الحاوي على جزيئات من الـ ITO من مرتبة النانومتر ، حيث تم تشكيل هذه الجزيئات ذات القياس 5nm والتوجه المفضل (222) بدرجة حرارة لا تزيد عن 300^oC، بعد ذلك تم استخدام هذه الجزيئات ومحلول إنديوم – قصدير العضوي لتشكيل أفلام ITO الرقيقة المشوبة بنسبة 10% من SnO_2 بطريقة التغطية بالدوران على ركائز زجاجية، وعولجت حرارياً بالدرجة 500^oC، وأبدت نفوذية ضوئية جيدة بحدود 83% ومقاومة كهربائية مربعة $7\times10^3\,\Omega$ وذلك بإضافة 0.6% من جزيئات الـ ITO إلى محلول الـ ITO.

– درس Zhi-hua Li وزملاؤه [21] من الصين عام / 2007 / أفلام أكسيد الإنديوم ITO المحضرة على ركائز زجاجية من الكوارتز بتقنية الغمس المعالجة حرارياً في درجات مختلفة، فتبين أن الأفلام تبدأ بالتحول من مادة جيلاتينية إلى مادة بلورية عند درجات حرارة أعلى من 200^oC و ينتهي هذا التحول عند الوصول إلى الدرجة 500^oC، وأبدت هذه الأفلام التصاقية جيدة على الركائز، كما تم تحضير أفلام من خمس طبقات بلغت فيها المقاومة النوعية القيمة $\rho=1.65\times10^{-3}\,\Omega cm$ وقدرت النفوذية بحدود 90% من أجل الأطوال الموجية التي تتراوح قيمها في المجال 400-800 nm.

– درس A. Beaurain وزملاؤه [7] من فرنسا عام / 2008 / أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير بتقنية الـ Sol-Gel باستخدام محاليل ذات نسب إشابة مختلفة، وتمت المعالجة الحرارية بدرجات مختلفة وبأزمنة متفاوتة، ووجد أن أفضل تركيز للإشابة هو 10% وأنسب درجة للمعالجة الحرارية هي 550^oC، كما تبيّن أنه يمكن الحصول على ناقلية كهربائية جيدة عند المعالجة الحرارية بالدرجة 300^oC باستعمال تركيز أعلى من القصدير، وتم استخدام تقنية الـ Sol-Gel لتغطية ليف بصري بدرجة حرارة 300^oC.

– درس KE Yu-peng وزملاؤه [20] من الصين عام / 2008 / أفلام أكسيد الإنديوم المشوبة بالقصدير ITO المحضرة بطريقة الـ Sol-Gel باستخدام مكونات منخفضة الكلفة: نترات الإنديوم وكلوريد القصدير، وتبين أن الأفلام التي تم تحضيرها تمتلك بنية مسامية مكونة من حبات كروية ومسامات منتشرة بينها، وكان للمعالجة الحرارية (بما فيها طريقة التبريد) أثر كبير على الخصائص التشكلية والضوئية والكهربائية لهذه الأفلام. حيث أن رفع درجة حرارة المعالجة الحرارية من شأنه تحسين عملية التبلور وبالتالي تحسين الخصائص الكهربائية والضوئية. لكن زيادة درجة الحرارة إلى قيمة أعلى من

$600^{o}C$ يؤدي إلى زيادة في المقاومة النوعية. وعند المقارنة بين الأفلام المبردة في الفرن وتلك المبردة في الهواء، لوحظ أن الأخيرة أدت إلى تناقص واضح في قياس الحبيبات البلورية والكثافة المسامية، وجعلت التشكل الميكروي أكثر تراصاً مما حسّن الناقلية الكهربائية لكنه أدّى إلى نفوذية ضوئية أقل.

– درس M. Al-Hamed [5,6] في فرنسا عام / 2008 / أفلام أكسيد الإنديوم In_2O_3 المحضرة بطريقة الــ Sol-Gel بتقنية التغطية بالغمس، والمعالجة حرارياً بدرجات حرارة مختلفة. وأظهرت الأفلام المحضرة نفوذية عالية تراوحت بين 98% و 99% في مجال الأشعة المرئية وتحت الحمراء القريبة، أما في مجال الأشعة فوق البنفسجية فقد كانت النفوذية منخفضة نوعاً ما مترافقة مع امتصاصية من مرتبة 3.5 % وانعكاسية من مرتبة 4.2 % تتناقصان مع ازدياد الطول الموجي. وأظهرت دراسة المجهر الالكتروني الماسح SEM البنية النانوية متعددة التبلور من أجل جميع الأفلام الرقيقة المحضرة مع التوزع الحبيبي المتجانس. كما دلت أطياف XRD المسجلة على مرحلة التبلور الأولى عند التسخين بالدرجة 400°C اعتماداً على تركيبة الفلم الرقيق حيث وجد النمط المثالي للشكبة المكعبة Bixbyite-Type لأكسيد الإنديوم. وحسبت قيمـــة الفجـــــوة الطاقية لفلم أكسيد الإنديوم المحضر 3.6 eV للانتقال المباشر المسموح و 2.35 eV للانتقال غير المباشر المسموح وبلغت قيمة المقاومة النوعية للأفلام المحضرة $(14.3-32)\times10^{-4}\,\Omega cm$.

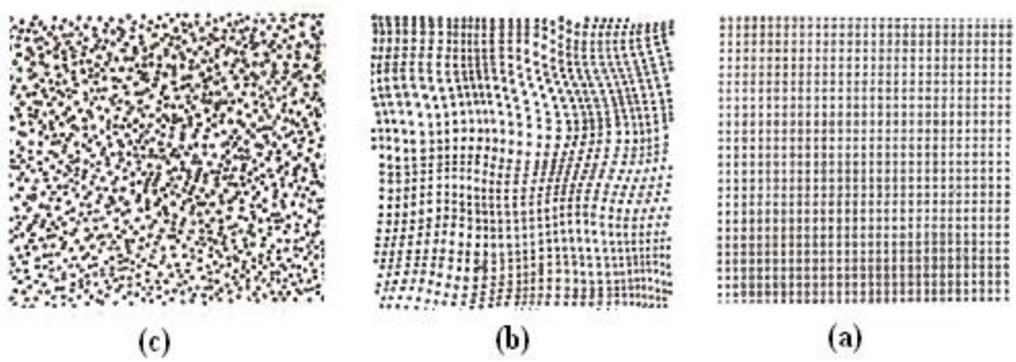
الفصل الأول

الدراسة البنيوية لأنصاف النواقل

مقدمة:

توجد المادة في الطبيعة كما هو معروف بحالات مختلفة. حيث نميز ــ بصورة عامة ــ حالتين حديتين من حيث توزع المكونات المادية للأجسام المادية في الفراغ، هما حالة الفوضى المطلقة وهي تصف حالة البلازما للمادة، وحالة الانتظام المطلق والتي تصف وجود المادة بشكل جسم صلب متبلور. أما الحالات الأخرى للمادة (غازية، سائلة،...) فتعد حالات متوسطة ما بين هاتين الحالتين الحديتين **[37]**.

وبالرغم من تعدد حالات المادة، فهي دائماً تتكون من مكونات مادية (ذرات، جزيئات، شوارد،...) موزعة في الفراغ، وتهتز بشكل دائم حول مواضع توازنها، ويتعلق مطال اهتزازها بدرجة الحرارة التي تمثل معيار الطاقة الحركية لمكونات الجسم المهتزة.



الشكل (1-1) حالات البنى الثلاث: (a) البلورية (b) شبه البلورية (c) اللابلورية.

إن نتيجة تبريد سائل ما إلى درجة التجمد من وجهة نظر فيزيائية هي جسم صلب، إلا أن هذا الجسم قد يتمثل بإحدى الحالتين، وذلك تبعاً لطريقة التبريد. فالتبريد البطيء يُمكِّن الذرات من أن تشغل في الفراغ تنظيمات منسقة ومتكررة بانتظام وعندها يتشكل جسم صلب متبلور وهي حالة البنى البلورية التي يكون فيها عدد الجسيمات في جوار أي نقطة ثابت كما يبين الشكل (a-1-1). أما التبريد السريع أو المفاجئ لا يُمكِّن الذرات من أن تشغل في الفراغ نظماً منسقة وإنما سترتبط مع بعضها بشكل عشوائي في جميع الاتجاهات ويتشكل ما يسمى الجسم اللابلوري أي حالة البنى اللابلورية، وفي هذه الحالة يكون عدد الجسيمات في جوار نقطة ما لا يساوي عددها في جوار نقطة أخرى، ويلاحظ ذلك في الزجاج والسيراميك وبعض المركبات العضوية كما في الشكل (c-1-1). لكن في بعض الأحيان من الممكن أن نجد أجساماً ليست بلورية تماماً وليست لا بلورية تماماً بل تجمع بين بعض خصائص الاثنتين كالسيللوز والبروتينات، تدعى مثل هذه البنى بالبنى

شبه البلورية والتي تكون أبعاد خلاياها البدائية مختلفة من خلية لأخرى طويلةً واتجاهاً، مما يجعل شكل خلاياها ملتوٍ ومشوهاً، أما عدد الجوار فهو لا يختلف من نقطة إلى أخرى والشكل (b-1-1) يوضح ذلك.

ومنه نجد أن ما يميز الجسم البلوري عن غيره هو الانتظام القريب والبعيد لتوضع مكوناته المادية في الفراغ. وهذا الانتظام يتمثل في الطبيعة بما يسمى بالبلورات. وهذه الأخيرة هي عبارة عن الأجسام الصلبة التي تتشكل في الطبيعة أو ضمن شروط مخبرية، وتأخذ أشكالاً هندسية فراغية منتظمة. فما يميز بلورة المواد البلورية هو شكلها الهندسي الذي يتكون من سطوح مستوية ملساء تدعى وجوه البلورة. وتختلف البلورات عن بعضها بعضاً باختلاف أشكال وجوه البلورة، وباختلاف الزوايا بين هذه الوجوه، وهذا ما يجعل البلورات مختلفة من حيث التناظر والتماثل.

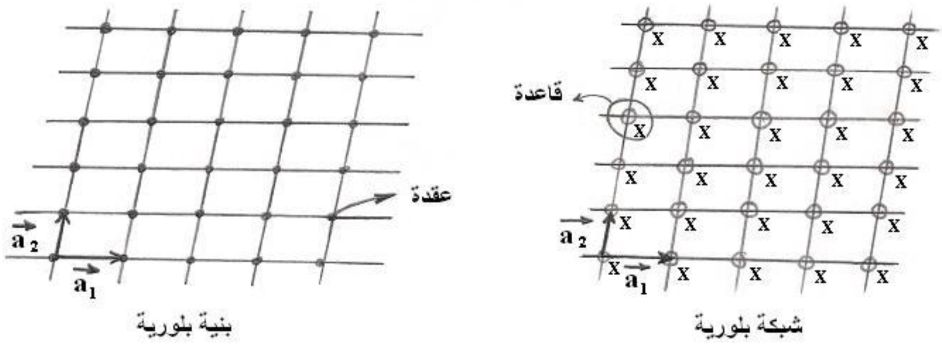
يدعى الجسم الحاوي على بلورة واحدة بالجسم الصلب أحادي البلورة، أما إذا احتوى على أكثر من بلورة فإنه يدعى جسماً متعدد البلورات والحدود بين هذه البلورات تعد مناطق انتقالية غير مرتبة أو غير منتظمة.

هذا ويعكس الشكل الهندسي للبلورة طبيعة البنية الداخلية للمادة. فمع تقدم العلم وتطور أساليب البحث العلمي أصبح بالإمكان الكشف عن البنية البلورية بسهولة. تستخدم في الوقت الحاضر الأشعة السينية لدراستها وتحديد خصائصها.

وبما أن هذا البحث يرتكز على دراسة خصائص أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير وهو نصف ناقل في الحالة الصلبة لذلك لابد بداية من شرح بعض الأمور المتعلقة ببنية المواد البلورية.

1-1- الشبكة البلورية: [38]

تتوزع مكونات المادة البلورية سواء أكانت ذرية أو جزيئية أو شاردية توزعاً فراغياً يشكل التركيب البلوري (أو البنية البلورية)، والذي يعد تكراراً منتظماً لما يسمى بالقاعدة أو الأساس. ويمكن أن تتكون القاعدة من ذرة واحدة أو تجمع ذري أو جزيء واحد أو تجمع جزيئي. وعند استبدال كل قاعدة بعقدة نحصل على الشبكة البلورية التي تكون فيها مواقع العقد متماثلة بالنسبة لبعضها بعضاً كما في الشكل (1-2).



الشكل (1-2)

يمكن تصور البنية البلورية على أنها شبكة فراغية تتكون من متوازيات سطوح حجمية متماثلة الأبعاد المتكررة ضمن الفراغ البلوري بحيث تتماس أوجهها من جميع الاتجاهات، وتشكل رؤوس متوازيات السطوح، مواقعاً لتوضع المكونات المادية وتدعى عقد الشبكة البلورية، وتسمى الخطوط المستقيمة التي تتوضع وفقها عقد الشبكة البلورية بخطوط الشبكة، أما المستويات الحاوية على تلك العقد فتسمى بالشبكات المستوية. وتتميز كل بلورة ببنية شبكية خاصة بها.

ترتبط في البلورة الوجوه والحروف والرؤوس والتي هي العناصر الخارجية للبلورة فيما بينها بعلاقة ليونارد – إيلير [37]:

عدد الوجوه البلورية + عدد الرؤوس = عدد الأحرف + 2

في معظم الأحيان نتعامل مع ما يسمى بشبكة برافي والتي هي عبارة عن تركيب دوري لا نهائي يتكون من عقد منفصلة موزعة في فضاء الشبكة بأسلوب منتظم، وتتمتع بإمكانية تحديد كل عقدها باستخدام متجه الانسحاب $\vec{R}$. حيث نختار أي عقدة من شبكة برافي كمركز للمحاور ونختار ثلاثة أشعة لا تقع في مستوٍ واحد $\vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3$ وتدعى أشعة الانسحاب الأساسية. عندها يمكن كتابة شعاع الانسحاب $\vec{R}$ على النحو الآتي:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad (1-1)$$

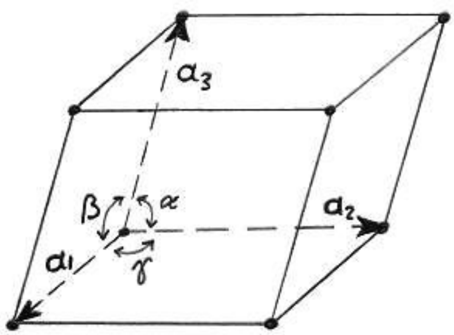
حيث n_1 , n_2 , n_3 أرقام اختيارية صحيحة.

كما أنه لا توجد طريقة معينة لاختيار أشعة الانسحاب الأساسية، بل هناك طرائق كثيرة لاختيار هذه الأشعة.

الخلية الأساسية:

يتم دوماً اختيار أشعة الانسحاب بحيث تحدد متوازي سطوح أبعاده a_3, a_2, a_1 ، وزواياه هي α بين الضلعين (a_2 و a_3) و β بين الضلعين (a_1 و a_3) و γ بين الضلعين (a_1 و a_2) ويحوي عقداً في رؤوس زواياه فقط كما هو مبين في الشكل (1-3). يسمى متوازي السطوح هذا بالخلية الأساسية (البدائية)، وتتمتع هذه الخلية بالتناظر ذاته الذي تتمتع به الشبكة البلورية، ويعطى حجمها بالعلاقة التالية:

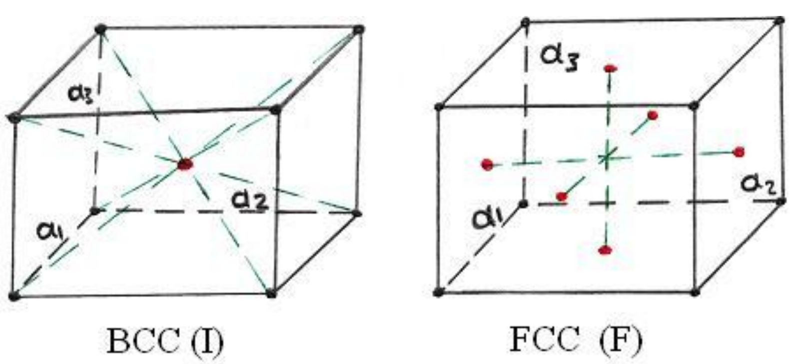
$$v = \left|\vec{a}_1 . (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)\right| \qquad (2-1)$$



الشكل (1-3)

الخلية الأولية غير الأساسية:

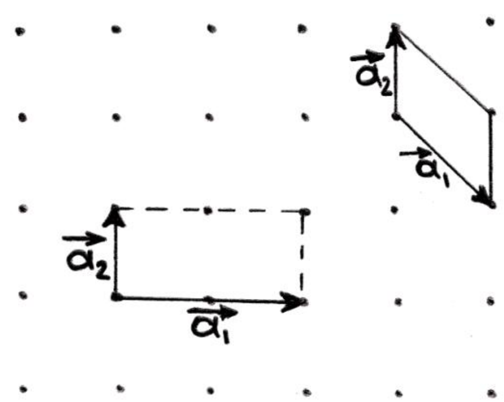
لا يماثل في بعض الأحيان تناظر الخلية الأساسية تناظر الشبكة البلورية التي هي جزء منها، لذلك نتعامل مع متوازي سطوح مختار من الشبكة لا يحتوي على عقد في رؤوس زواياه فقط بل وفي مركزه أو في مراكز وجوهه كما في الشكل (1-4)، بحيث أن تناظره يماثل تناظر كل الشبكة البلورية، ومثال على ذلك الخلية الأولية ممركزة الجسم BCC والخلية الأساسية ممركزة الوجوه FCC واللتان سنأتي على ذكرهما لاحقاً.



الشكل (1-4) الخلية الأولية غير الأساسية.

الخلية الاصطلاحية:

هي متوازي المستطيلات المنشأ على أشعة انسحاب غير أساسية، وتستخدم لأغراض عملية هدفها تبسيط وصف الشبكة وإظهار تناظرها. فمثلاً الشبكة المستوية المستطيلة المركزية تكون خليتها البدائية عبارة عن متوازي أضلاع بينما خليتها الاصطلاحية عبارة عن مستطيل يحوي عقدة في مركزه وأربع عقد في رؤوسه الأربعة كما في الشكل (1-5).

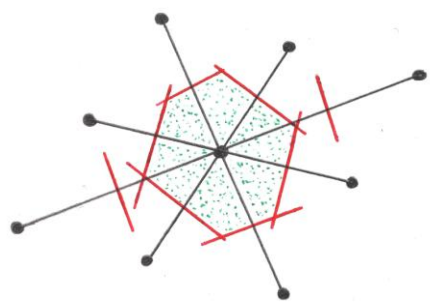


الشكل (1-5) الخلية الاصطلاحية.

من الجدير بالذكر أن حجم الخلية الأساسية يكون دوماً أصغر من حجم الخليتين الأولية والاصطلاحية.

خلية فيغنر – زايتس (Wigner – Seitz Cell):

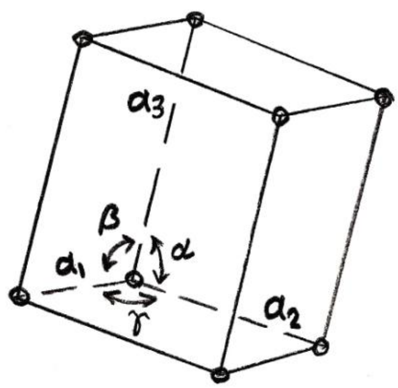
يتم تصميم هذه الخلية بحيث تؤخذ أي عقدة من عقد الشبكة البلورية وتوصل بمستقيمات مع جميع العقد المحيطة بها، ثم تقام مستويات عمودية على هذه المستقيمات من منتصفاتها. ثم يؤخذ أصغر متعدد الوجوه المحدد بهذه المستويات المقامة ويحوي في وسطه على العقدة المختارة كما هو مبين في الشكل (1-6). وبذلك يتم الحصول على خلية فيغنر – زايتس الأولية الأساسية بأقل حجم ممكن ولها تناظر يشابه تناظر الشبكة ككل. يلاحظ دائماً أنه في أي شبكة بلورية تكون هذه الخلية مسدسة الشكل عدا الشبكة المستطيلة التي تكون خليتها مستطيلة، والشبكة المربعة التي تكون مربعة.



الشكل (1-6) خلية فيغنر زايتس.

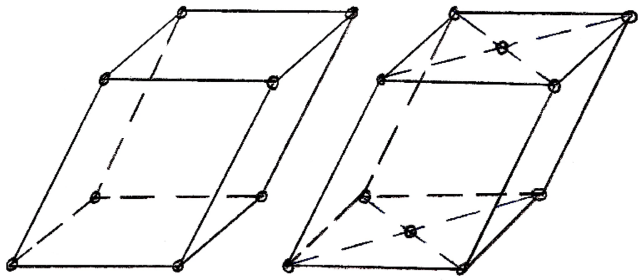
1-2- أنواع الشبكات البلورية: [38,39]

١) <u>الفئة الثلاثية الميل (Triclinic)</u>: تكون الخلية الأولية لهذه الفئة على شكل متوازي السطوح فيه $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ، $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ، ويمكن تكوين عقد الشبكة بثلاثة أشعة انسحاب أساسية تنطبق على أحرف الخلية الأولية الأساسية والتي لا توجد بينها علاقة محددة، ويوجد نوع واحد من هذه الشبكة وهو النوع الأساسي البسيط (S) كما يظهر في الشكل (1-7).



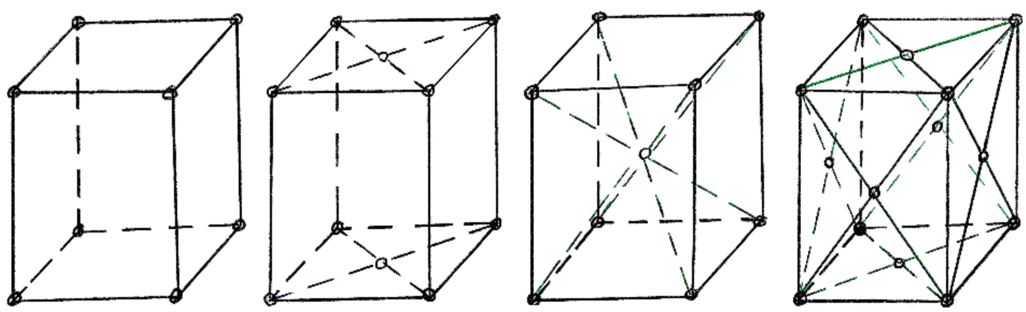
الشكل (1-7) الفئة الثلاثية الميل.

٢) <u>الفئة الأحادية الميل (Monoclinic)</u>: تكون الخلية على شكل متوازي مستطيلات مائل باتجاه أحد أضلاعه أي $\alpha = \gamma = 90$ ويبقى $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ، ويوجد نوعان للشبكات أحادية الميل: البسيطة (S)، والممركزة القاعدتين (C) والتي يحتوي فيها سطحان متوازيان فقط من سطوح الخلية الأولية على عقد في وسطهما والشكل (1-8) يوضح ذلك.



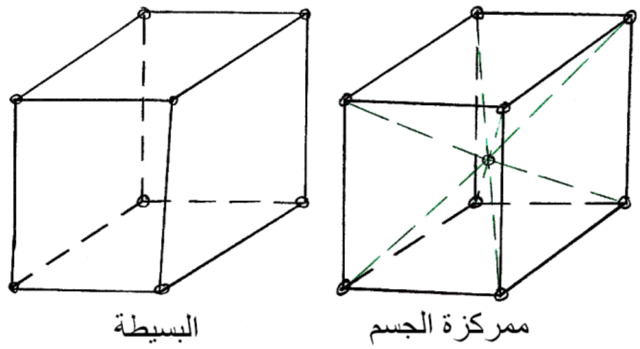
الشكل (1-8) الفئة الأحادية الميل.

٣) <u>الفئة التعامدية القائمة (المعينية المستقيمة) (Orthorhombic)</u>: خلية هذه الفئة هي عبارة عن متوازي المستطيلات زواياه قائمة $\alpha = \beta = \gamma = 90$ لكن $a_1 \neq a_2 \neq a_3$. وتتدرج ضمن هذه الفئة أربعة أنواع من الشبكات: البسيطة (S) والممركزة القاعدتين (C) والممركزة الجسم (B) والممركزة الوجوه (F) كما يظهر في الشكل (1-9).



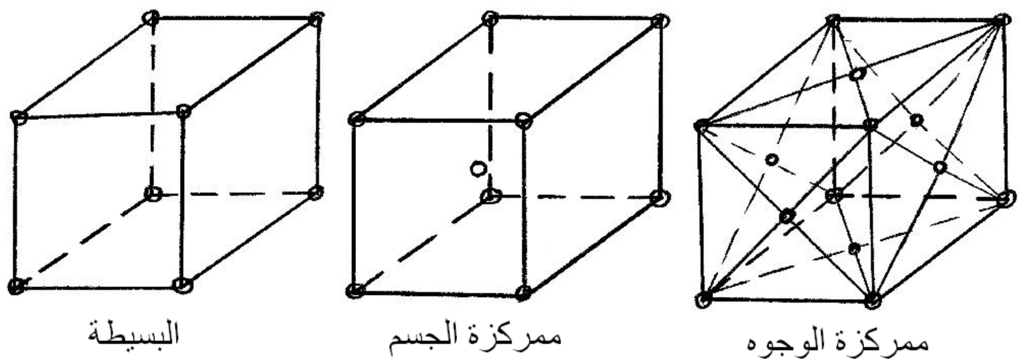
الشكل (1-9) الفئة التعامدية القائمة

٤) <u>الفئة الرباعية (Tetragonal Quadratic)</u>: تكون الخلية على شكل مكعب مستطال أحد أضلاعه أو بهيئة موشور رباعي قائم فيه $a_1 = a_2 \neq a_3$ و $\alpha = \beta = \gamma = 90$، ويوجد نوعان من الشبكات الرباعية: البسيطة (S) والممركزة الجسم (B) كما في الشكل (1-10).



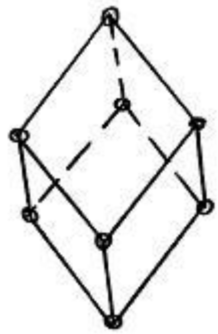
الشكل (1-10) الفئة الرباعية.

٥) الفئة المكعبة (Cubic): تأخذ الخلية شكل المكعب حيث تتساوى كل الأحرف $a_1 = a_2 = a_3$ وتتساوى الزوايا وتكون كلها قائمة $\alpha = \beta = \gamma = 90$. توجد ثلاثة أنواع لشبكات برافي المكعبة: البسيطة (S)، الممركزة الجسم (B)، الممركزة الوجوه (F) كما في الشكل (1-11).



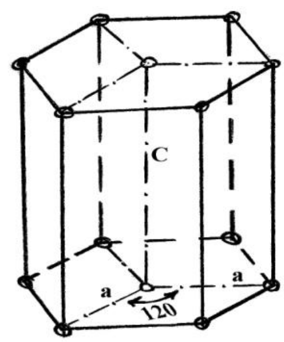
الشكل (1-11) الفئة المكعبة.

٦) الفئة الثلاثية المتساوية الأحرف (الفئة المعينية) (Trigonal or Rhombohedral): تكون الخلية الأساسية عبارة عن متوازي معينات كل أحرفه متساوية $a_1 = a_2 = a_3$ وزواياه متساوية $\alpha = \beta = \gamma$ لكنها غير قائمة وقياسها أقل من $120°$. يوجد نوع واحد لشبكة برافي الثلاثية المتساوية الأحرف وهو النوع البسيط (S) كما هو مبين في الشكل (1-12).



الشكل (1-12) الفئة الثلاثية المتساوية الأحرف.

٧) الفئة السداسية (Hexagonal): يمكن تصور خلية هذه الفئة على أنها عبارة عن موشور قائم قاعدته سداسية الشكل، وهذه المواشير محددة بثابتين: a طول ضلع القاعدة المضلعة وهو يساوي نصف قطرها، و c ارتفاع الموشور بحيث يكون $\alpha = \beta = 90°$ ، $\gamma = 120°$. هذه المواشير ليست أولية بل ناتجة عن دمج ثلاث خلايا أولية متشابهة. يوجد نوع واحد لشبكة برافي السداسية وهو النوع البسيط (P) كما يظهر في الشكل (1-13).



الشكل (1-13) الفئة السداسية.

لنعُد الآن إلى الفئة المكعبة – التي تتبلور وفقها معظم الشبكات البلورية للعناصر الكيماوية – للتعريف ببعض المفاهيم البنيوية.

تعرّف كثافة التعبئة بأنها نسبة الحجم الذي تشغله العقد التابعة للخلية الأولية إلى حجم الخلية الأولية حيث يلاحظ من الشكل (1-11) أن الخلية المكعبة البسيطة (S) عبارة عن مكعب يحوي عقداً في رؤوس زواياه فقط تتشارك بها مع ثمان خلايا مجاورة، ومنه فإن عدد العقد التي تنتمي إلى الخلية هو $8 \times \frac{1}{8} = 1$ وهذا يدل على أن المكعب هو خلية

أساسية حجمها v المعطى بالعلاقة (1-2) ويساوي $v = |\vec{a}_1 . (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = a^3$ ، وكثافة التعبئة لها هي (0.52) [38].

بالنسبة إلى الخلية المكعبة الممركزة الجسم (B) فهي عبارة عن مكعب يحوي إضافة إلى العقد الموجودة في رؤوسه الثمانية عقدة في مركزه مما يجعل عدد العقد التي تنتمي إلى هذه الخلية هو $(8 \times \frac{1}{8}) + 1 = 2$ وبالتالي فإن هذه الخلية هي خلية أولية غير أساسية يرمز لها بالرمز (I) وحجم خليتها الأساسية هو $v = |\vec{a}_1 . (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = \frac{a^3}{2}$ ، وكثافة التعبئة لها هي (0.68) [38].

أما الخلية المكعبة الممركزة الوجوه (F) فهي عبارة عن مكعب يحوي عقداً في رؤوسه الثمانية يشترك بها مع ثماني خلايا مجاورة، وفي مراكز وجوهه الستة حيث يشترك بكل عقدة من العقد الست مع خلية مجاورة، ومنه يكون عدد العقد التي تنتمي إلى هذه الخلية الأولية هو $(8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4$ ويكون حجم الخلية الأساسية مساوياً إلى $v = |\vec{a}_1 . (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = \frac{a^3}{4}$ ، وكثافة التعبئة لها هي (0.74) [38].

يعرّف العدد التناسقي أو عدد الجوار المباشر Z (Coordination Number) بأنه عدد أقرب العقد من عقد الشبكة البلورية بالنسبة إلى عقدة معينة، حيث أنه من الممكن أن تكون هذه العقد من نوع مخالف لنوع العقدة المدروسة، وهذا العدد هو نفسه لكل عقد الشبكة المدروسة طالما أنها متماثلة المناحي.

أما القطر الذري فهو المسافة التي تفصل بين أقرب عقدتين في الخلية الأولية.

يمكن حساب ثابت الشبكة البلورية a للشبكات المكعبة الذي يمكن تعريفه على أنه المسافة الفاصلة بين أقرب ذرتين أو شاردتين من النوع نفسها بتطبيق العلاقة التالية:

$$a = (n\, v_1)^{1/3} = \left(\frac{n . M}{N_a . \rho} \right)^{1/3} \qquad (3-1)$$

حيث أن n عدد الذرات أو الجزيئات التابعة للخلية الأولية.

v_1 حجم الجزيء الحقيقي ويساوي $v_1 = \frac{V}{n} = \frac{a^3}{n} = \frac{M}{\rho . N_a}$

v حجم الجزيء الغرامي، M الكتلة الجزيئية الغرامية (الكتلة المولية)، N_a عدد أفوكادرو، ρ الكتلة الحجمية.

تصادفنا في كثير من الأحيان بلورات متباينة المناحي (anisotropic) تختلف خصائصها الفيزيائية من اتجاه إلى آخر، لذلك لابد من التعرّف على طريقة تعيين الاتجاهات والمستويات في البلورة.

ويلخص الجدول (1-1) القيم المحسوبة وفق المفاهيم السابقة لأنواع الخلية المكعبة الثلاث:

لجدول (1-1) قيم بعض الثوابت التابعة للخلايا المكعبة البسيطة وممركزة الجسم وممركزة الوجوه.

نوع الشبكة ورمزها	SC (P)	BCC (I)	FCC (F)
حجم الخلية الأولية	a^3	a^3	a^3
حجم الخلية الأساسية	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
عدد العقد التابعة للخلية الأولية	1	2	4
نصف القطر الذري	a	$a\sqrt{3}/2 = 0.86a$	$a/\sqrt{2} = 0.7a$
كثافة التعبئة	0.52	0.68	0.74
العدد التناسقي Z	6	8	12
عدد عقد جوار الجوار المباشر	12	6	6

وتجدر الإشارة إلى أن مادة أكسيد الإنديوم التي تمثل محور هذا البحث تتبلور وفق البنية المكعبة الممركزة الجسم BCC وثابت الشبكة البلورية لها هو $a = 1.0118$ nm، وتبلغ كتلتها المولية 277.64 gr وكتلتها الحجمية 7.179 gr/cm^3، وتحوي خليتها الأولية على 16 جزيء من In_2O_3. أما مادة أكسيد القصدير المستخدمة في الإشابة فهي تعرف في الحالة الطبيعية باسم كاسيتريت وتتبلور وفق نظام الفئة الرباعية حيث $a =$ 0.4738 nm و $c = 0.3188$ nm، وتبلغ كتلتها المولية 150.7 gr وكتلتها الحجمية 7 gr/cm^3، وتحوي خليتها الأولية على جزيئين من SnO_2.

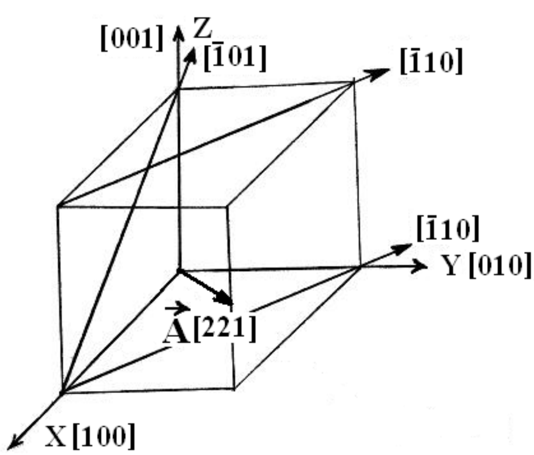
1-3- تعيين الاتجاهات والمستويات البلورية: [38]

1-3-1- قرائن فيس:

تستخدم قرائن فيس في تعيين الاتجاهات في البلورة، حيث يتم اختيار محاور بلورية (x, y, z) منطبقة على أحرف الخلية الأولية ومبدأها منطبق على إحدى العقد. يحدد اتجاه الشعاع البلوري الذي تقع بدايته في مبدأ المحاور بإحداثيات أول عقدة يمر بها

والتي من الممكن أن تكون أعداد صحيحة أو كسرية. حيث يتم تعيين القرائن من حاصل ضرب إحداثيات أول عقدة يمر بها بالمضاعف المشترك الأصغر لها، وتدعى الأرقام الناتجة بقرائن فيس. ويرمز لقرائن أي شعاع بالرمز [uvw]. فمثلاً يلاحظ من الشكل (1-14) أن قرائن فيس للشعاع $\vec{A}$ هي [221] ناتجة عن ضرب 2 بالمساقط $1,1,\frac{1}{2}$.

إذا تعامد شعاع مع محور بلوري كانت قرينة فيس المرافقة له تساوي الصفر، وإذا كان مسقط الشعاع على محور معين سالب تكون قرينة فيس سالبة وتكتب بوضع خط فوق الرقم المعبر عن المسقط. ويرمز لعائلة الأشعة التي تنطبق على بعضها جرّاء تطبيق عمليات تناظر خاصة بالبلورة بالرمز $\langle uvw \rangle$. كما أن الأشعة المتوازية تكون قرائن فيس لها متماثلة. ويبين الشكل (1-14) بعض الأمثلة على ذلك.



الشكل (1-14) قرائن فيس.

هذا ويمكن معرفة قياس الزاوية الكائنة بين أي شعاعين من خلال معرفة قرائن فيس لكل منهما، ومن خلال الجداء الداخلي لهما، فمثلاً تحسب الزاوية $\theta(\vec{B},\vec{C})$ من العلاقة:

$$\cos\theta = \frac{\vec{B}.\vec{C}}{|B|.|C|} = \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)^{1/2}.(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)^{1/2}} \qquad (4-1)$$

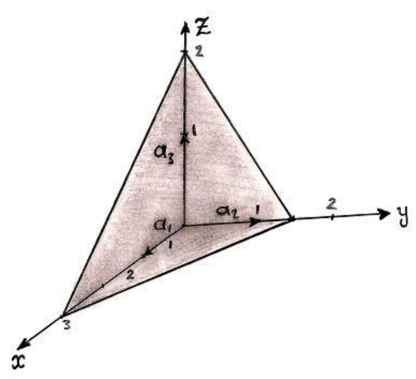
حيث أن $\vec{B}=[u_1\, v_1\, w_1]$ ، $\vec{C}=[u_2\, v_2\, w_2]$.

1-3-2- قرائن ميلر:

نسمي كل مستوٍ حاوٍ على ثلاث عقد شبكية على الأقل لا تقع على استقامة واحدة بالمستوي البلوري. لتعيين المستوي البلوري الموضح في الشكل (1-15) نتبع الطريقة التالية:

نحدد إحداثيات نقاط تقاطع المستوي مع المحاور البلورية المنطبقة على أحرف الخلية الأولية بمضاعفات ثوابت الشبكة (x,0,0) , (0,y,0), (0,0,z) وفي مثالنا $x = 3$ ، $y = \frac{3}{2}$, $z = 2$ ثم نأخذ مقلوب الأعداد (أي $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$) ونضربها بالمضاعف المشترك الأصغر لها (وهنا 6) للحصول على أعداد صحيحة وأولية فيما بينها تمثل قرائن ميلر ويرمز لها بالشكل (hkl)، أي (342).

إذا قطع مستوٍ محوراً في الجزء السالب منه فإن قرينة ميلر المقابلة تكون سالبة أيضاً وتكتب بوضع خط صغير فوق الرقم المعبر عن القرينة. وإذا كان المستوي موازياً لأحد المحاور الإحداثية تكون قرينة ميلر الموافقة مساوية للصفر. ويشار إلى عائلة المستويات التي تنطبق على بعضها عند إجراء عملية تناظرية خاصة بتلك البلورة أقواس كبيرة حول قرائن ميلر وتدعى بالمستويات المتكافئة مثل المستويات {111}. كما أن المستويات المتوازية لها قرائن ميلر نفسها.



الشكل (1-15) قرائن ميلر.

تعيين المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية d:

إن معادلة مستوٍ بلوريٍ يقطع المحاور البلورية (x,y,z) بالمقادير النسبية $(\frac{a_1}{h},\frac{a_2}{k},\frac{a_3}{l})$ على الترتيب تعطى بالعلاقة $hx+ky+lz=m$ ، وباستخدام هذه العلاقة نحصل على المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية المعطى بالعلاقة:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a_1^{\;2}}+\frac{k^2}{a_2^{\;2}}+\frac{l^2}{a_3^{\;2}}}} \qquad (5-1)$$

من أجل الشبكات البلورية ذات الخلايا الأولية المكعبة تصبح العلاقة (1-5) بالشكل الآتي:

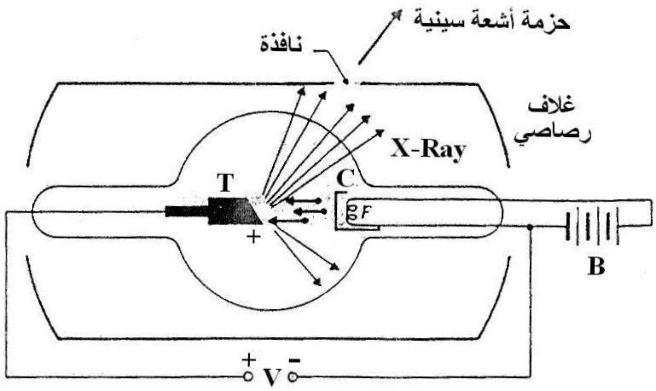
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad (6-1)$$

لتحديد نوع البنية البلورية وحساب ثوابتها الأساسية يتم استخدام إشعاعات ذات أطوال موجية قصيرة كالأشعة السينية في دراسة البنيات البلورية وتحديد نوعية المواد، وذلك بسبب كون أطوال موجاتها من رتبة الأبعاد التي تفصل بين الذرات في البنية البلورية، حيث تتميز الأشعة السينية بأنها تسير وفق خطوط مستقيمة، ولا تتأثر بالحقلين الكهربائي والمغناطيسي، وتسبب تألق المواد الفوسفورية، وتنفذ من خلال الأوساط العاتمة بالنسبة للضوء المرئي، وأطوال موجاتها تقع في المجال $0.01\text{-}100\ A^o$.

1-4- توليد الأشعة السينية: [38]

يتم توليد الأشعة السينية ضمن أنبوب كما هو موضح في الشكل (1-16)، عند سقوط الإلكترونات الصادرة عن سطح المهبط المسخن باستخدام فتيل مجاور يمر فيه تيار كهربائي على سطح المصعد الذي يسمى "المادة الهدف" والذي ينبغي أن يكون ذا درجة انصهار عالية وذا عدد ذري كبير، حيث أن الإلكترونات الصادرة عن المهبط يجب أن تكون ذات سرعات عالية لذلك يطبق على المهبط كمون عالي يتراوح بين 10000 فولط ومليون فولط، كما يجب أن يصنع سطح المصعد مع حزمة الإلكترونا ت الواردة زاوية حادة حتى تتمكن الأشعة السينية الصادرة من البروز من جانب الأنبوب الذي يفرغ من

الهواء كي تصل الإلكترونات إلى الهدف وهي تحمل كامل طاقتها المكتسبة نتيجة التسريع دون أن تفقد شيئاً منها نتيجة اصطدامها بجسيمات أخرى.



الشكل (1-16) مخطط أنبوب الأشعة السينية بوساطة تباطؤ الإلكترونات المسرعة في هدف معدني T.

لقد تبين من تحليل طيف الأشعة السينية أن الطيف السيني هو عبارة عن طيف مستمر لا يتعلق بطبيعة مادة المصعد ويحوي بعض القمم الحادة المميزة لنوع مادة المصعد. لقد تم تفسير شكل الطيف من خلال العمليتين التاليتين:

١) الكبح الحاد لحركة الإلكترونات المسرعة عن طريق اصطدامها بذرات المصعد، عندها تنطلق فوتونات طاقية على شكل أشعة سينية متمثلة بالطيف المستمر الأبيض اللون يدعى "شعاع الكبح"، وتتوقف الشدة العظمى لهذا الإشعاع على قيمة الكمون المسرع، ويتميز هذا الطيف المستمر من جهة الأمواج الأقصر بطول موجة λ_{min} يزداد قصراً كلما ازداد الكمون المسرع وفق العلاقة التي وضعها Duane و Hunt:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{\Delta E(eV)}$$

حيث أن (ΔE) هي الطاقة الحركية التي يفقدها الإلكترون عند اصطدامه بالمصعد وتقدر بالإلكترون فولط، والقيمة العظمى لها هي الطاقة الكلية للإلكترون والتي تساوي عددياً الكمون المطبق على المهبط، وبذلك يكون أصغر طول موجة للأشعة المتولدة يساوي إلى:

$$\lambda_{min} = \frac{1.2398\times10^{-6}}{V(Volt)} \qquad (7-1)$$

ومنه نجد أن الطاقة المشعة من قبل الإلكترون المكبوح تكون أكبر كلما كانت سرعته الابتدائية أكبر وفترة الكبح أقصر.

٢) في العملية الثانية وعند وصول الكمون المطبق إلى قيمة حدية تظهر أهمية خاصة لعملية اقتلاع أو انتزاع الإلكترونات من المدارات الداخلية لذرات المصعد مخلفة وراءها أماكن شاغرة في تلك المدارات، مما يؤدي إلى قفز أحد إلكترونات المدارات الأبعد عن النواة لنفس الذرة إلى المكان الشاغر في المدارات الداخلية مصدراً بذلك فوتوناً طاقياً على هيئة أشعة تتعلق بنوع مادة الهدف ويدعى "الإشعاع السيني المميز"، وبما أن الأشعة السينية تتميز بقصر أطوالها الموجية (من مرتبة الأنغستروم) أي أن طاقتها كبيرة، فإن هذا يؤكد على انتقال الذرة بين مستويين طاقيين بعيدين عن بعضهما لدرجة كبيرة، ويدل ذلك على ضرورة استخدام مصعد من معدن ذي عدد ذري كبير.

1-5- انعراج الأشعة السينية وقانون براغ:

بما أن الأشعة السينية تتدرج ضمن الإشعاعات الكهرطيسية التي تنتشر بسرعة مساوية إلى $3 \times 10^{8}\ m.sec^{-1}$ ، فإنها سوف تبدي مجموعة من الصفات مثل الانكسار والانعكاس والانعراج. نحن نعلم أن البنية البلورية هي عبارة عن تكرار لترتيب محدد ومنتظم ثلاثي الأبعاد مكون من ذرات أو جزيئات المادة، وبما أن أطوال موجات الأشعة السينية من رتبة الأبعاد بين الذرات أو الجزيئات، فإنها سوف تنعرج عند سقوطها على مادة ذات بنية بلورية بفعل المستويات البلورية، ويتشكل مخطط انعراج يدل على طبيعة تركيب بلورة المادة.

لقد اكتشف براغ (Bragg) أن حزمة الأشعة السينية الوحيدة الطول الموجي الواردة باتجاه معين على بلورة محددة تنعرج بحيث تظهر لوحة الانعراج نهايات عظمى لشدة الأشعة السينية المنعرجة تدعى بانعكاسات براغ، وعلى هذه النهايات العظمى أن تحقق ما يسمى بشرط براغ، حيث افترض أن البلورات تحتوي على مستويات ذرية متوازية فاصلتها d، كما افترض أن:

١) يخضع انعراج الأشعة السينية عن المستويات الذرية المتوازية لقوانين الانعكاس في المرايا والذي ينص على أن زاوية الورود تساوي زاوية الانعكاس.

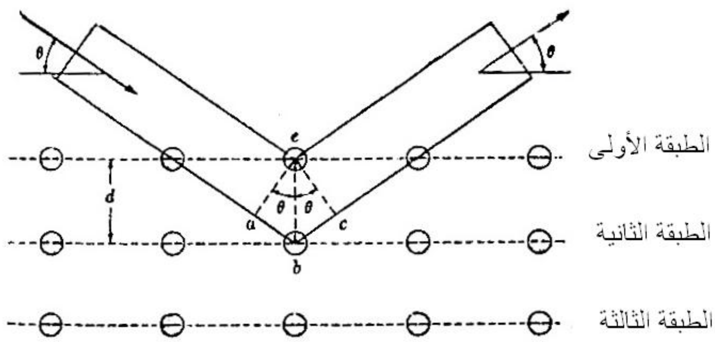
٢) لا تنعكس كل الحزمة الساقطة عن أول مستوٍ ذري عاكس بل ينعكس جزءٌ فقط من شدة الحزمة الساقطة، والجزء المتبقي يتوغل أكثر داخل البلورة لينعكس جزء آخر منه

عن المستوي العاكس الثاني الموازي للأول، وهكذا. لذلك فإن الأشعة السينية ستخترق حتى تصل إلى طبقات عميقة داخل البلورة.

٣) الأشعة السينية المنعكسة عن المستويات الذرية المتوازية المتجاورة تتداخل مع بعضها تداخلاً بناءً، ولكي يحدث هذا التداخل البناء لابد من أن يكون فرق المسير $2d\sin\theta$ مساوياً إلى عدد صحيح من طول الموجة كما هو موضح في الشكل (1-17) أي أن:

$$2\,d\sin\theta = n\,\lambda$$

حيث (n) عدد صحيح يسمى مرتبة الانعراج عن المستوي البلوري، وتدعى العلاقة السابقة بشرط براغ لحدوث نهايات عظمى لشدة الأشعة المنعرجة أو شرط انعراج براغ.



الشكل (1-17) الانعراج على المستويات البلورية.

1-6- التطبيق العملي لانعراج الأشعة السينية في دراسة البلورات:

يمكن دراسة التركيب البلوري باستخدام انعراج الأشعة السينية. والأشعة السينية المستخدمة من الممكن أن تكون بيضاء أي أنها حزمة لها طيف مستمر قد يتراوح بين $0.2\ A^o$ و $3\ A^o$، ويمكن أن تكون أحادية اللون (أحادية طول الموجة) وتوجد طريقتان للحصول على أشعة سينية أحادية طول الموجة:

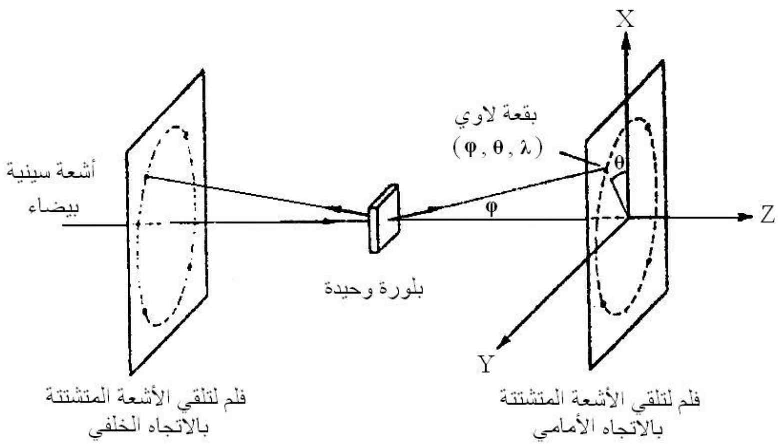
- طريقة الامتصاص: يتم فيها تمرير الأشعة السينية خلال مرشح مصنوع من مادة لها حافة امتصاص أقل بقليل من الطول الموجي المطلوب، فتمتص الأطوال الموجية الأقصر منه وتمرر الإشعاع السيني ذا طول الموجة المطلوب.

- طريقة الانعكاس: حيث تسلط الأشعة السينية البيضاء على بلورة معينة، فتقوم بفرز الإشعاعات (تحليلها كالموشور) وفق زوايا مختلفة تابعة لطول الموجة، ثم يتم اختيار طول الموجة المنعكس المناسب باختيار زاوية انعكاس معينة.

من أهم الطرائق التجريبية التي تمكننا من الحصول على مخطط انعراج الأشعة السينية المستخدم للكشف عن الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة البلورية، الفاصل بين المستويات البلورية، تناظر الشبكة البلورية،...):

١. طريقة لاوي:

يتم في هذه الطريقة إسقاط حزمة ضيقة متوازية من الأشعة السينية ذات الطيف المستمر على بلورة أحادية صغيرة لا تزيد أبعادها عن 1mm، وتثبت بحيث يكون لها توجه ثابت بالنسبة إلى الحزمة الساقطة. يتم تثبيت فلمين مستويين عموديين على الحزمة الساقطة أحدهما (a) يقع أمام البلورة لتسجيل الأشعة المنعرجة إلى الأمام وآخر (b) خلفها لتسجيل الأشعة المنعرجة إلى الخلف، بحيث يبعدان عنها بحدود 5cm، ويتم ثقب الفلم (b) لتمكين الحزمة الساقطة من المرور كما هو موضح في الشكل (1-18).



الشكل (1-18)

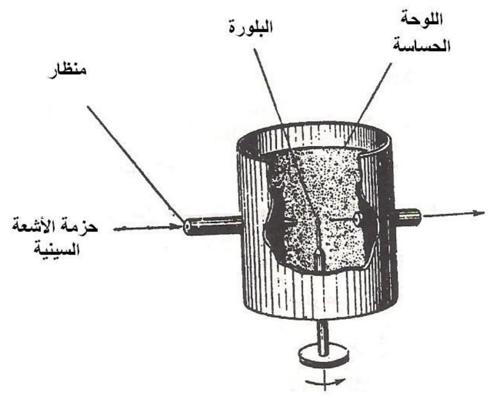
من الجدير بالذكر أن طريقة لاوي لا تستخدم في تحديد التركيب البلوري، لأنه من الممكن لأي مجموعة من المستويات المتوازية التي فاصلتها d_{hkl} أن تعكس بالزاوية نفسها θ عدة انعكاسات متراكبة مختلفة المرتبة n ومختلفة طول الموجة λ بحيث تحقق دائماً قانون براغ في الانعراج. ومنه فإن أي بقعة على الفلم يمكن أن تتشكل نتيجة لتراكب انعكاسات من مراتب مختلفة عن مجموعة معينة للمستويات البلورية المتوازية،

مما يجعل تعيين قاعدة التركيب البلوري معقداً. لذلك تستخدم هذه الطريقة لتحديد تناظر واتجاه البلورات المعروفة التركيب، أو في تحديد التشوهات والعيوب التي تحدث عند المعالجة الحرارية أو الميكانيكية للبلورة.

٢. طريقة البلورة الدوّارة:

يتم وضع البلورة الأحادية التي أبعادها لا تزيد أيضاً عن 1mm على محور ثابت قابل للدوران حول نفسه بسرعة زاوّية معينة وعمودي على منحى الأشعة السينية الساقطة الأحادية طول الموجة. بهذه الحالة يكون أحد المحاور البلورية موازياً لمحور الدوران (وليكن $\vec{a}_3$). أما صورة الانعراج فتستلم على فلم حساس مثبت على السطح الداخلي لحجرة الانعراج الاسطوانية التي محورها هو محور دوران العينة ذاته كما هو مبين في الشكل (1-19).

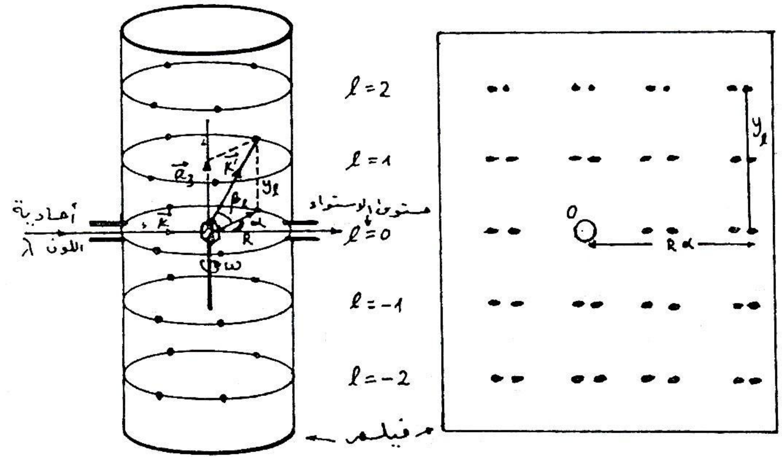
عند سقوط الأشعة السينية على البلورة فإنها ستنعرج مشكلة لوحة انعراج على الفلم على شكل بقع. عندما تتغير زاوية الورود θ نتيجة الدوران فإن الأشعة ستنعرج عن كل مجموعات المستويات البلورية المتوازية التي فواصلها تحقق قانون براغ، حيث أن كل المستويات البلورية الموازية لمحور الدوران تعكس الأشعة على الفلم الأسطواني في مستوي الحزمة الساقطة (مستوي الاستواء الوسطي)، أما المستويات البلورية العاكسة الأخرى فتعطي انعكاسات في مستويات تقع فوق أو تحت مستوي الاستواء.



الشكل (1-19)

وبغض النظر عن القرائن k و h فإن الانعكاسات عن المستويات التي لها القرينة نفسها ℓ تقع في دائرة خط عرض واحدة أي أنها تشكل مخروطاً يقطع الفلم الاسطواني بدائرة. فلكل قيمة ℓ يتشكل مخروط للأشعة المنعرجة لذلك تبدو لوحة الانعراج على الفلم

بالصورة التي في الشكل(1-20). من خلال لوحة الانعراج يمكن حساب ثابت الشبكة البلورية أو المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية.



الشكل (1-20)

٣. طريقة المسحوق:

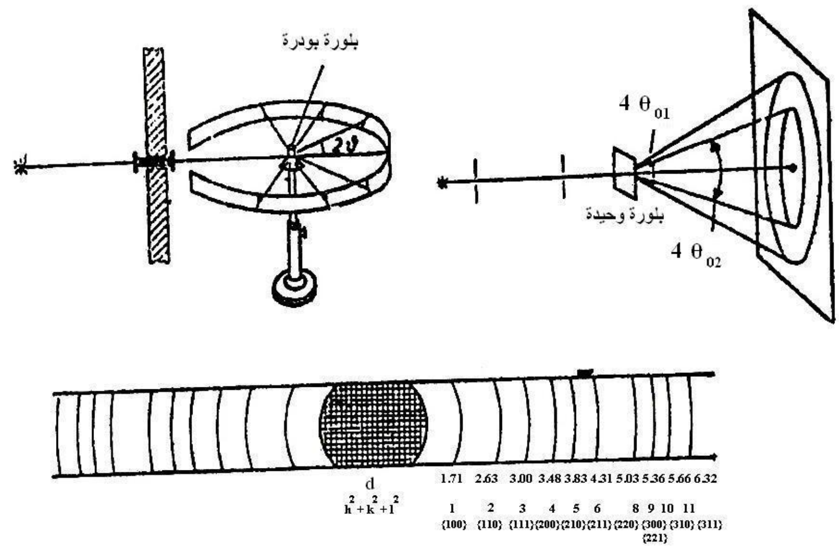
تستخدم هذه الطريقة لتحديد التركيب البلوري للمواد التي تُجعل عيناتها على شكل مسحوق ناعم أبعاد بلوراته لاتتجاوز 1µm يوضع ضمن أنبوب شعري قطره بحدود 1mm، وبذلك يمكن اعتبار العينة مجموعة كبيرة من بلورات أحادية ذات توجهات عشوائية في الفراغ. يتم استخدام إشعاع سيني وحيد طول الموجة. فإذا كان توجه المستويات المتوازية (hkl) ذات الفاصلة d_{hkl} في بلورة ما لا يحقق قانون براغ، فإن هذه المستويات نفسها في بلورات أخرى تحقق قانون براغ بسبب التوجهات العشوائية للبلورات في الفراغ. بالنتيجة يتم الحصول على انعكاسات عن جميع المستويات البلورية الممكنة والتي تحقق قانون براغ:

$$2\,d\sin\theta = n\,\lambda$$

ومنه فإن مجموعة المستويات التي يكون فيها $d_{hkl} < \frac{\lambda}{2}$ لا يحدث انعكاس عنها، ومجموعة المستويات (hkl) التي يكون الفاصل بينها $d_{hkl} > \frac{\lambda}{2}$ وتصنع زاوية θ_{hkl} مع الحزمة الساقطة تحدث انعكاساً براغياً. وبما أن المستويات (hkl) موجودة في عدد كبير من البلورات المتوجهة توجهاً عشوائياً، فإن الحزم المنعرجة ستشكل زاوية ثابتة $2\theta_{hkl}$ مع الأشعة الساقطة، وبما أن للحزم توجه حول اتجاه الأشعة الساقطة مشكلة معها زاوية

$2\theta_{hkl}$ ، فهي تشكل مولدات مخروط نصف زاوية رأسه $2\theta_{hkl}$ ، وبالتالي نجد أنه لكل مجموعة مستويات متوازية (hkl) يوجد مخروط للأشعة المنعرجة.

إن الأشعة الأحادية طول الموجة تدخل إلى حجرة الانعراج الأسطوانية من الفتحة والتي قطرها بحدود 1mm، وتسقط على العينة الموجودة في وسط حجرة الانعراج ويستمر قسم منها غير منعرج خارجاً من الحجرة عبر الثقب كما هو موضح في الشكل (21-1). تكون البلورة في حالة دوران حول محورها من أجل زيادة التوجهات العشوائية للبلورات بالنسبة للأشعة الساقطة.



الشكل (21-1)

الفصل الثاني

الدراسة الضوئية لأنصاف النواقل

مقدمة:

عند سقوط حزمة ضوئية على السطح الفاصل بين وسطين ماديين مختلفين، فإن جزءاً منها ينعكس عن السطح الفاصل، فإذا كان هذا السطح مصقولاً بشكلٍ جيدٍ كان الانعكاس مرآتياً، أما إذا كان السطح غير مصقولٍ بشكلٍ كافٍ كان الانعكاس غير موجهٍ (أي يتبعثر جزء من الحزمة الضوئية). والجزء الثاني منها يتعرض للامتصاص من قبل مكونات الوسط. أما الجزء الثالث من الحزمة، فإنه ينفذ خلال الوسط **[13,14]**.

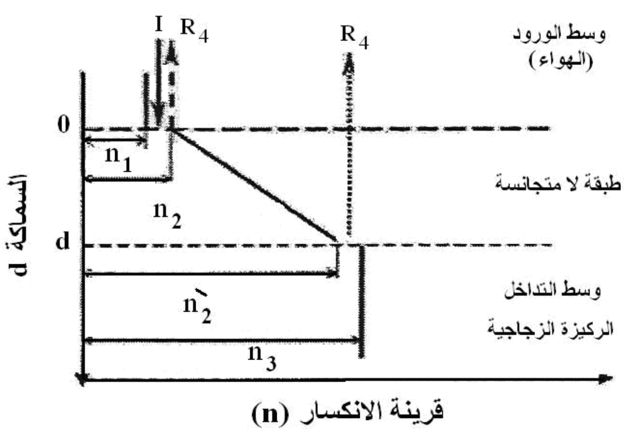
تعد الأفلام المحضرة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير من الأفلام مانعة الانعكاس التي تستخدم للتقليل من الخسارة الحاصلة في شدة الضوء الوارد وذلك بإحداث فرق في الطور بين الموجة المنعكسة عن السطح الخارجي والداخلي للفلم الرقيق المرسب على الركيزة.

2-1- الطرائق الأساسية لتحضير الأفلام مانعة الانعكاس:

2-1-1- طريقة الطبقة اللامتجانسة: [13,22]

تستخدم طريقة الطبقة اللامتجانسة كثيراً في تصنيع الأفلام الرقيقة، حيث يحصل انزياح للثوابت الضوئية خلال سماكة الطبقة الموجودة، ويحدث تخفيض الانعكاسية في الطبقة اللامتجانسة بسبب صغر الفروقات ما بين قرائن انكسار الوسطين الماديين.

يبين الشكل (2-1) انعكاس الضوء الوارد بشكل ناظمي على سطح مغطى بطبقة لامتجانسة ذات قرائن انكسار متدرجة.



الشكل (2-1)

تعطى الانعكاسية في حالة فلم رقيق لا متجانس ضعيف الامتصاص بالعلاقة:

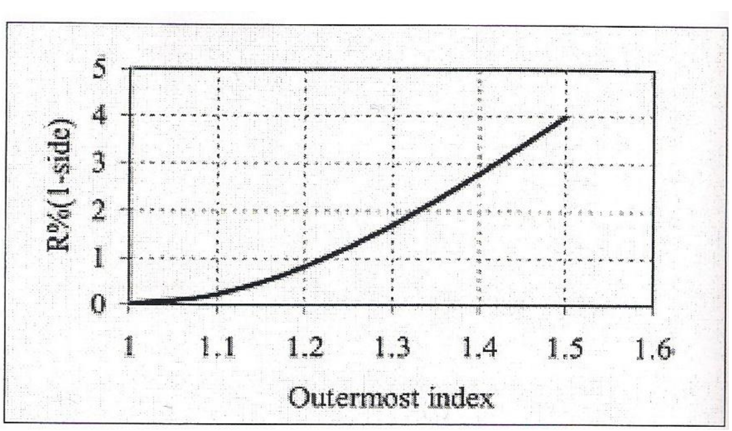
$$R = \frac{(n_1 n_3 P + n_2 n_2' Q)^2 + (n_1 n_2' T + n_2 n_3 S)^2}{(n_1 n_3 P + n_2 n_2' Q)^2 - (n_1 n_2' T + n_2 n_3 S)^2} \qquad (1-2)$$

حيث أن:

$$P = Y_0(\alpha) J_0(\beta) - J_0(\alpha) Y_0(\beta)$$
$$Q = J_1(\alpha) Y_1(\beta) - Y_1(\alpha) J_1(\beta)$$
$$S = Y_1(\alpha) J_0(\beta) - J_1(\alpha) Y_0(\beta)$$
$$T = Y_0(\alpha) J_1(\beta) - J_0(\alpha) Y_1(\beta)$$
$$\alpha = \frac{2\pi . n_2}{\ln(n_2'/n_2)} . \frac{d}{\lambda}$$
$$\beta = \frac{2\pi . n_2'}{\ln(n_2'/n_2)} . \frac{d}{\lambda}$$

حيث أن Y و J هي توابع بيسيل.

يبين الشكل السابق أن قرينة انكسار الطبقة اللامتجانسة n_2' يجب أن تساوي قرينة انكسار الركيزة n_3. أما تناقص الانعكاسية المتبقية R_d فيعتمد على اختلاف قرائن الانكسار بين وسط الورود والقرينة الأكثر بعداً للطبقة اللامتجانسة. ويبين الشكل (2-2) تغيرات قيم الانعكاسية المتبقية كتابع لقرينة الانكسار الأبعد لطبقة لامتجانسة.



الشكل (2-2)

إن قرينة انكسار الهواء والذي يعتبر وسط الورود تساوي الواحد، لذلك يجب تخفيض قرينة انكسار الركيزة إلى الواحد تدريجياً من أجل تقليل الانعكاسية غير

المرغوب بها. وبالتالي فإن صلة الوصل بين الهواء والركيزة والتي هي مادة الفلم يجب أن يتم اختيارها بحيث تمكننا من ربط قرينة انكسار الطبقة اللامتجانسة مع الركيزة، والمشكلة هي أنه من غير الممكن أن تأخذ قرينة الانكسار قيمة الواحد عند السطح الفاصل بين الهواء والفلم، لأنه لا يوجد مواد صلبة ذات قرينة انكسار منخفضة قريبة من الواحد، ومنه فإن أنسب حل يكمن في تقليل الكثافة الكلية للطبقة المرسبة وذلك بتشكيل طبقة مركبة (يكون أحد الأطوار من الهواء أو من مادة أخرى ذات قرينة انكسار منخفضة) بهدف تقريب قرينة الانكسار من الواحد. لكن الأفلام مانعة الانعكاس عندما تكون قرينة انكسارها قريبة من الواحد وكثافتها منخفضة تبدي قوى ميكانيكية ضعيفة تقلل من ثباتية الفلم المتشكل وعدم استقرار خصائصه الضوئية.

في هذا النوع من الأفلام مانعة الانعكاس تكون التبعية الزاوية أقل وضوحاً من حالة حزمة طبقات مانعة للانعكاس بنمط متداخل. فمن أجل طبقة لا متجانسة ذات تدرج أسي لقرينة الانكسار يبقى الانعكاس ثابتاً تقريباً من الورود الناظمي وحتى الزاوية 30^{o}.

2-1-2- طريقة الطبقات المتعددة بنموذج متداخل: [13]

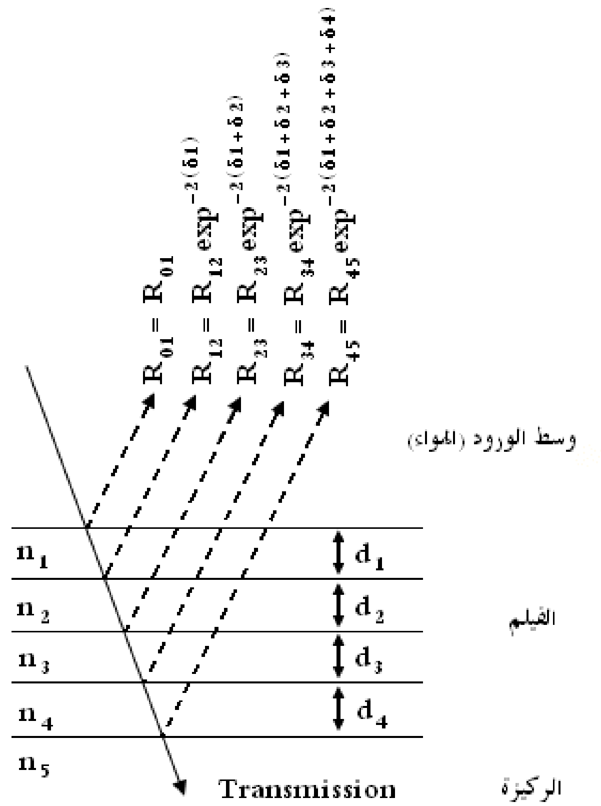
يعتمد هذا النوع من الأفلام الضوئية الرقيقة مانعة الانعكاس على مبدأ التأثير المتبادل ما بين الضوء ومادة الفلم لإنتاج تداخل هدام للضوء المنعكس عند السطوح البينية لمنظومة الفلم الرقيق والركيزة. يعبر عن مبدأ هذا النوع من الأفلام مانعة الانعكاس باستخدام الطريقة الشعاعية [13] أو بطريقة المصفوفات [16]. وتستند هذه الطريقة إلى:

١. اعتبار الطبقات ضعيفة الامتصاص.
٢. يعد انعكاس واحد فقط من كل سطح بيني.

إذا كان لدينا وسطان: الوسط الأول (m) والوسط الثاني الذي يليه (n)، فإن مقدار الضوء المنعكس عن السطح المتبادل (mn) يعبر عنه بقيمة معامل الانعكاس R_{mn} على النحو الآتي:

$$R_{mn} = \frac{(n_m - n_n)}{(n_m + n_n)} \qquad (2-2)$$

حيث أن n_m، n_n قرينتا انكسار الوسط m و n على الترتيب.



الشكل (2-3) الانعكاسية الكلية لفلم مكون من عدة طبقات وفق طريقة الجمع الشعاعي.

يبين الشكل (2-3) فلماً مكوناً من أربع طبقات مانعة للانعكاس وتمثل سماكة الطور التغير الحاصل في طور الضوء المنعكس بعد عبوره الطبقة n، وتعطى لكل طبقة بالعلاقة التالية:

$$\delta_n = \frac{2\pi.n_n.\cos\theta_n.d_n}{\lambda} \qquad (3-2)$$

حيث أن (n_n) قرينة الانكسار للطبقة n، (θ_n) زاوية الانكسار التابعة لتلك الطبقة، (d_n) السماكة الفيزيائية للطبقة n، (λ) طول موجة الضوء الوارد.

يعبر عن انعكاس الضوء من السطح البيني (mn) الفاصل بين الوسطين m و n بالشكل الشعاعي على النحو الآتي:

$$\vec{R}_{mn} = R_{mn}.\exp^{-2(\delta m+\delta n)} \qquad (4-2)$$

ومنه يمكن التعبير عن الانعكاسية الكلية الناتجة عن فلم مكون من طبقات عدة بطريقة الجمع الشعاعي للانعكاسية الناجمة عن كل سطح بيني كما يبين الشكل (2-3) حيث تمتلك كل انعكاسية سعة محددة وخصائص طور محددة كما هو موضح في المعادلة (2-4). ففي حالة الفلم المكون من أربع طبقات يمكن أن يعبر عن محصلة الانعكاسية الناتجة من جميع السطوح البينية للمنظومة على شكل جمع شعاعي كالآتي:

$$\vec{R}_{sum} = \vec{R}_{01} + \vec{R}_{12} + \vec{R}_{23} + \vec{R}_{34} + \vec{R}_{45} \qquad (5-2)$$

حيث:

$$\vec{R}_{01} = R_{01} = (n_0-n_1)/(n_0+n_1)$$
$$\vec{R}_{12} = R_{12}.\exp^{-2(\delta 1)} = [(n_1-n_2)/(n_1+n_2)].\exp^{-2(\delta 1)}$$
$$\vec{R}_{23} = R_{23}.\exp^{-2(\delta 1+\delta 2)} = [(n_2-n_3)/(n_2+n_3)].\exp^{-2(\delta 1+\delta 2)}$$
$$\vec{R}_{34} = R_{34}.\exp^{-2(\delta 1+\delta 2+\delta 3)} = [(n_3-n_4)/(n_3+n_4)].\exp^{-2(\delta 1+\delta 2+\delta 3)}$$
$$\vec{R}_{45} = R_{45}.\exp^{-2(\delta 1+\delta 2+\delta 3+\delta 4)} = [(n_4-n_5)/(n_4+n_5)].\exp^{-2(\delta 1+\delta 2+\delta 3+\delta 4)}$$

أما سماكات الطور للانعكاسات الموافقة فهي على الترتيب:

$$\delta_1 = 2\pi.n_1.\cos\theta_1.d_1/\lambda$$
$$\delta_2 = 2\pi.n_2.\cos\theta_2.d_2/\lambda$$
$$\delta_3 = 2\pi.n_3.\cos\theta_3.d_3/\lambda$$
$$\delta_4 = 2\pi.n_4.\cos\theta_4.d_4/\lambda$$

ومنه نجد أنه في الحالة التي يتكون فيها الفلم من طبقات عدة لابد من تخفيض قيمة ($\vec{R}_{sum}$) للتقليل من الانعكاسية أكبر قدر ممكن، وذلك بضبط قرينة الانكسار وسماكة الفلم لكل طبقة.

من الممكن أن يتكون الفلم المانع للانعكاس من النمط المتداخل من طبقة وحيدة أو طبقات عدة وذلك حسب الغاية منه، حيث يمكن لكل طبقة وحيدة أن تغطي بشكل طبيعي عرض عصابة ضيق يوصف بمنحني الانعكاس ذي الشكل (V). ولتحقيق فعالية ضوئية بعصابة عريضة نحتاج إلى مجموعة طبقات، ولذلك تكون الخصائص الضوئية في هذا النموذج من الأفلام حساسة جداً للثوابت الضوئية وسماكات الأفلام.

ترتبط المعاملات الأساسية للانتقالات الإلكترونية في أنصاف النواقل بالخصائص الضوئية لها، حيث يمكن من خلال هذه الخصائص معرفة تركيب حزم الطاقة . من المعروف أنه إذا سقط فوتون على مادة نصف ناقلة طاقته تساوي أو أكبر من الفجوة الطاقية فإنه سيتم امتصاصه من قبل إلكترونات السويات الممتلئة في حزمة التكافؤ مما يؤدي إلى انتقالها إلى السويات الفارغة في حزمة الناقلية، لذلك لابد من التعرف إلى أهم المعاملات الضوئية للأفلام الرقيقة النصف الناقلة.

2-2- المعاملات الضوئية والكهربائية لأنصاف النواقل:

2-2-1- معامل الامتصاص (α):

يعرف معامل الامتصاص بأنه التناقص النسبي لشدة الضوء وفق منحى انتشاره عندما ينفذ بمقدار واحدة الطول في السطح الماص ، ومن معرفة قيم معامل الامتصاص يمكن استنتاج طبيعة الانتقالات الالكترونية إن كانت مباشرة أو غير مباشرة **[17,23,40,41]**.

يعتمد معامل الامتصاص على تردد الفوتون الوارد وعلى خصائص نصف الناقل ، ويمكن حساب معامل الامتصاص باستخدم نتائج أطياف النفوذية والامتصاصية المقابلة لكل طول موجي وبمعرفة سماكة الفلم الرقيق يمكننا تعيينه على النحو الآتي:

$$\alpha = 2.303 \ \frac{A}{d} \qquad (6-2)$$

حيث (α) معامل الامتصاص، (A) الامتصاصية، (d) سماكة الفلم الرقيق.

بما أن الامتصاصية (A) ترتبط مع النفوذية (T) بالعلاقة:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (7-2)$$

عندها نحصل على معامل الامتصاص بدلالة النفوذية :

$$\alpha = \frac{1}{d}.\ln\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (8-2)$$

ومنه فإن دراسة شكل وموقع عتبة الامتصاص الأساسية تعطي معلومات حول مميزات الانتقالات الإلكترونية من حزمة التكافؤ إلى حزمة الناقلية ، حيث إن السمة المشتركة في طيف الامتصاصية لجميع أنصاف النواقل هو الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تصبح طاقة الإشعاع الممتص مساوية لفجوة الطاقة، وهذا ما يعرف

بحافة الامتصاص الأساسية للمادة، وتمثل أقل فرق بالطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأخفض نقطة في حزمة الناقلية.

2-2-2- الانعكاسية (R):

هي النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس إلى شدة الإشعاع الوارد عند الحد الفاصل بين وسطين وتحسب الانعكاسية من معادلة حفظ الطاقة من المعادلة:

$$R = 1-(A+T) \qquad (9-2)$$

2-2-3- قرينة الانكسار (n_0):

تمثل قرينة الانكسار النسبة بين سرعة الضوء في الخلاء إلى سرعته في الوسط وترتبط قرينة الانكسار مع انعكاسية الفلم الرقيق وفق العلاقة التالية :

$$R = \frac{(n_0-1)^2+k_0}{(n_0+1)^2+k_0} \qquad (10-2)$$

ومنه يمكن كتابة المعادلة على النحو الآتي:

$$n_0 = \sqrt{\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2-(k_0^2+1)} + \frac{1+R}{1-R} \qquad (11-2)$$

من هذه المعادلة يمكن حساب قرينة الانكسار للمادة المدروسة اعتماداً على قيم الانعكاسية.

2-2-4- معامل التخامد (k_0):

يعرّف معامل التخامد بأنه كمية ماتمتصه إلكترونات المادة المدروسة من طاقة فوتونات الإشعاع الوارد عليها ويرتبط معامل التخامد k_0 بمعامل الامتصاص بالعلاقة:

$$k_0 = \frac{\alpha.\lambda}{4\pi} \qquad (12-2)$$

حيث :λ طول موجة الإشعاع الوارد.

يمثل معامل التخامد الجزء التخيلي من قرينة الانكسار العقدية وفق المعادلة التالية:

$$N = n_0 - i k_0 \qquad (13-2)$$

حيث n_0 قرينة الانكسار الحقيقية.

2-2-5- ثابت العزل الكهربائي:

يمثل الاستقطاب الحاصل لشحنات مادة الوسط نتيجة امتصاص طاقة الإشعاع الساقط من قبل شحنات ذلك الوسط ويعطى بالعلاقة التالية:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \qquad (14-2)$$

حيث أن (ε_1) الجزء الحقيقي لثابت العزل، (ε_2) الجزء التخيلي لثابت العزل.

كما يرتبط ثابت العزل الكهربائي بقرينة الانكسار بالعلاقة:

$$\varepsilon = (n_0 - i k_0)^2 \qquad (15-2)$$

وبتعويض العلاقة (2-14) في العلاقة (2-15) ومساواة الأجزاء الحقيقية والتخيلية نجد:

$$\varepsilon_1 = n_0^2 - k_0^2 \qquad (16-2)$$

$$\varepsilon_2 = 2 n_0 k_0 \qquad (17-2)$$

ومنه يمكن حساب ثابت العزل الكهربائي بجزأيه الحقيقي والتخيلي للمواد المدروسة.

2-2-6- الفجوة الطاقية (E_g) والانتقالات الالكترونية:

تقسم الانتقالات الإلكترونية بين حزمة التكافؤ وحزمة الناقلية في أنصاف النواقل إلى:

- انتقالات إلكترونية مباشرة:

هي الانتقالات الحاصلة بين أعلى نقطة من حزمة التكافؤ وأخفض نقطة من حزمة الناقلية وتدعى هذه الانتقالات بالانتقالات المباشرة المسموحة. أما عندما تحصل الانتقالات من المناطق المجاورة لمنطقة الانتقالات المباشرة المسموحة، عندها تعرف هذه الانتقالات بالانتقالات المباشرة الممنوعة. حيث أن كلا الانتقالين لا يتعلق بدرجة الحرارة. يمكن حساب الفجوة الطاقية للأفلام الرقيقة في منطقة الامتصاص العالية

بالاعتماد على العلاقة بين النفوذية ومعامل الامتصاص (2-8). يعبر عن العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون الوارد ($h\nu$) بالعلاقة (2-18) للانتقالات المباشرة المسموحة، وبالعلاقة (2-19) للانتقالات المباشرة الممنوعة:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \qquad (18-2)$$

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{2/3} \qquad (19-2)$$

حيث أن α معامل الامتصاص.

$h\nu$ طاقة الفوتون الوارد.

E_g الفجوة الطاقية أو عرض المجال المحظور.

A ثابت يتعلق بخصائص حزمتي التكافؤ والناقلية لنصف الناقل.

- **انتقالات إلكترونية غير مباشرة:**

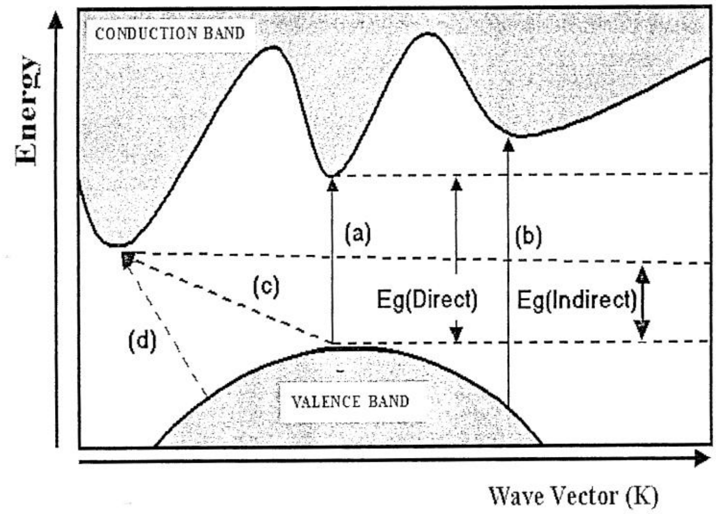
في هذا النوع من الانتقالات تكون قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة الناقلية في مناطق مختلفة من الفضاء المدروس، وهناك نوعان من الانتقالات غير المباشرة، في حالة الانتقال من أعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أخفض نقطة من حزمة الناقلية الموجودة في مناطق مختلفة من الفضاء المدروس يكون الانتقال غير مباشر ومسموحاً، أما في حالة الانتقال من مناطق مجاورة لأعلى نقطة من حزمة التكافؤ إلى المناطق المجاورة لأخفض نقطة من حزمة الناقلية عندها يكون الانتقال غير مباشر وممنوعاً، ويزداد احتمال هذه الانتقالات بازدياد درجة الحرارة. ويعبر عن العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون الوارد ($h\nu$) بالمعادلتين (2-20) و(2-21) للانتقالات غير المباشرة المسموحة والانتقالات غير المباشرة الممنوعة على الترتيب:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \qquad (20-2)$$

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^3 \qquad (21-2)$$

حيث أن B مقدار ثابت يتعلق بخصائص حزم تي التكافؤ والناقلية لنصف الناقل بالإضافة إلى درجة الحرارة.

ويوضح الشكل (2-4) الانتقالات الضوئية الأربعة المسموحة والممنوعة والمباشرة وغير المباشرة والفجوة الطاقية.



الشكل (2-4) يوضح الانتقالات الضوئية والفجوة الطاقية

حيث:

(a) الانتقال المباشر المسموح.

(b) الانتقال المباشر الممنوع.

(c) الانتقال غير المباشر المسموح.

(d) الانتقال غير المباشر الممنوع.

الفصل الثالث

طرائق التحضير
و
الأجهزة المستخدمة

قبل عرض طرائق تحضير الأفلام الرقيقة لابد من التعرض إلى بعض أنواع الركائز المستخدمة وإلى عمليات تنظيف الركائز التي سيتم ترسيب الأفلام الرقيقة عليها، للحصول على أفلام خالية من العيوب والتشوهات التي من الممكن أن تحدث في حال وجود الشوائب.

3-1- أنواع الركائز المستخدمة في الترسيب بتقانة الـ (Sol-Gel): [2]

3-1-1- الركائز البوليميرية:

يمكن استعمال ركائز ذات سطوح بوليميرية يتم تنشيط طاقتها السطحيّة باستعمال الأشعة فوق البنفسجية أو الأ وزون، حيث يتم استخدام القذف الإلكتروني أو الأيوني لتشكيل مجموعات وظيفية كيميائية جديدة على سطح البوليمير ويؤدي ذلك إلى حفر دقيق للسطح البوليميري، ويتطلّب ذلك استخدام طاقة محددة بعناية تقوم بتنظيف السطح. تقوم هذه العملية بتنشيط وظائف المادة الكيميائية السطحيّة العشوائية ، وتتأثّر بتركيب البيئة الغازية المحيطة عموما، وهي فعّالة جداً في زيادة النشاط السطحي لاستقبال الفلم الرقيق على الركيزة البوليميرية.

بمرور الوقت يصبح سطح البوليمير جاهزاً لتوضع الفلم الرقيق، كما أن المعالجة الكيميائية السائلة يمكن أن تزيد أيضاً من إمكانية تنشيط السطح البوليميري مثل وضع الشرائح البوليميرية في محلول الصود الكاوي مع ملح استر .

3-1-2- الركائز الزجاجية:

من أنواع الركائز الزجاجية:

- زجاج الـ Sodalime: المعروف باسم زجاج النوافذ، وهو النوع الأكثر استعمالاً مثل الشرائح الزجاجية المستخدمة في دراسة المحضرات ال مجهرية، ويحتوي زجاج Sodalime حوالي 13% من أكسيد صوديوم، وهذا المكوّن قابل للذوبان جداً في الماء فيتشكل هيدروكسيد الصوديوم. حيث يحدث هذا كرد فعل في الهواء المحيط، فللرطوبة في الهواء تولد طبقة من هيدروكسيد الصوديوم يكسو سطح الزجاج ، و هذه الطبقة قد تتدخل في عملية التصاق الفلم الرقيق على السطح الزجاجي، ويمكن إزالة هذه الطبقة بالغسل في الماء ، كما يمكن أن يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع ثاني أكسيد الكربون

الموجود في الهواء مما يؤدّي إلى تشكيل كربونات صوديوم على السطح الزجاجي وهو ما يسمى بعملية " الإزهار".

- زجاج الـ Borosilicate: المعروف بالبايركس، ونادراً ما يستعمل لأن عملية تشكيله مكلفة.

- زجاج الـ Aluminoborosilicate: هو زجاج ذو درجة عالية من المتانة، حيث يزوّد الركيزة بالثباتية الكيميائية المرتفعة والاستقرار العالي ضدّ التشوهات حتى الدرجة 700ºC، وخصائص ضوئية ممتازة. يستخدم هذا النوع في إنتاج تطبيقات الشاشة المستوية، حيث يتطلب صفحة عريضة من الزجاج الناعم والمستوي ب سماكة أقل من mm (1.1-0.9).

- أخيراً تعتبر ركائز السيليكا من الركائز الغالية عموماً لكنها تتميز بلمعان خاص وقساوة سطحية عالية.

3-2- طرائق تنظيف الركائز: [2]

3-2-1- التنظيف باستخدام الأمواج فوق الصوتية:

عند تنظيف الركائز باستخدام الأمواج فوق الصوتية في حمام مائي يجب مراعاة ما يلي:

1) اختيار سائل الغسيل:

إن اختيار سائل الغسيل لتنظيف الركيزة الزجاجية يجب أن يتم طبقاً للركيزة، فعند استخدام محاليل قلوية من الممكن أن تسبب حفراً طفيفاً على السطح الزجاجي، ولتجنب حدوث مثل هذه الحفر يتم استخدام محلول غسيل حامضي.

2) نقاوة الماء:

يُعرف الماء الصافي بأنه ماء مقطر خالٍ من الشوارد يستخدم في إزالة المواد العضوية، لكن يجب الانتباه إلى أن الماء الخالي من الشوارد يمكن أن يحوي مواداً عضويةً وهذه المواد يمكن أن تلوث الماء وبالتالي سوف تلوث السطح بطريقة عشوائية، وحتى لا يحدث ذلك يجب إمرار الماء على عمود من الفحم المنشط لتنزع الجزيئات العضوية.

توضع الركائز في جهاز الأمواج فوق الصوتية الذي يتضمن الحمام المائي الذي يحوي على سائل غسيل بتركيز %(5-1) لمدة زمنية من خمس دقائق إلى خمس عشرة دقيقة، بعدها تؤخذ الشريحة وتوضع في كأس من الماء الصافي ليتم غسلها، وتكرر هذه العملية

في كأس ثانٍ من الماء الصافي، وأخيراً يتم نقع الركيزة في كأس ثالث من الماء الصافي لمدة دقيقتين وذلك لإزالة الجزيئات الصغيرة التي ربما رشحت إلى السطح الزجاجي، ثم يتم تجفيف الركيزة بسرعة عالية وذلك باستعمال الهواء الساخن لإزالة الغبار ولأن الماء له ميل لتكثيف الهواء الملوث، ويجب تجفيف الوجه الخلفي ثم الوجه الأمامي للركيزة لتجنب ترك أشرطة مائية على الوجه الأمامي للركيزة.

إن الحمامات فوق الصوتية تعمل بت ردد، ضمن المجال KHz (35-45) وهي ملائمة لتنظيف مجال واسع من المكونات الصناعية للحصول على تنظيف سريع للركيزة.

قد تم الحصول على قدرة تنظيفية مقدارها %(20-60) لجزيئات الشوائب قياسها حوالي (5) ميكرومتر خلال (2-10) دقائق، أما الجزيئات التي قياسها ميكرومتر واحد فإن القدرة التنظيفية لها وصلت إلى %(95) والجزيئات التي قياسها (0.5) ميكرومتر فإن قدرتها التنظيفية وصلت إلى %(84).

3-2-2- التنظيف بالبخ :

يتم التنظيف بهذه الطريقة بوساطة الرذاذ حيث تستخدم هذه الطريقة من أجل جزيئات قياسها أكبر من (5) ميكرونات وبضغط حوالي (350 KPa) وقد وُجد بأنه يمكن الحصول على درجة عالية من التنظيف مقدارها % 99.9 باستعمال ضغوط مقدارها (6900 KPa) وخلال (5-10) ثانية للجزيئات ذات القياس (5) ميكرونات.

3-3- إجراءات تنظيف الركائز:

يمكن تصنيف عمليات التنظيف بشكل عام إلى ثلاثة أنواع **[2]:**

1) التنظيف بالمحلول القلوي :

يتم وضع الركيزة في محلول هيدروكسيد الصوديوم (أو هيدروكسيد البوتاسيوم) المذاب في الماء لمدة خمس عشرة دقيقة ثم توضع الركيزة لمدة خمس دقائق في (1 mol) من محلول حمض كلور الماء وذلك لتحييد الهجوم القلوي على السطح الزجاجي ثم تؤخذ الركيزة وتوضع في الماء الصافي لمدة (20) دقيقة.

2) التنظيف بالمحلول الحامضي:

تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطر ائق المستخدمة لتنظيف الركائز الزجاجية والسيليكا، حيث يتم وضع الركيزة في محلول مشبع من ثنائي كرومات البوتاسيوم في حمض

الكبريت المركز لمدة (20) دقيقة ثم تُغمس في محلول من حمض كلور الماء و ذلك من أجل إزالة أيونات معدن الكروم من السطح ، ثم تُغسل الركيزة جيداً بالماء الصافي ثم تجفف.

كما يمكن تشكيل وسط حمضي من حمض فلور الهيدروجين الذي يعتمد على حفر السطح الزجاجي لإنجاز التنظيف، حيث تفجر أيونات الفلوريد روابط siloxane. حيث تكون هذه المحاليل الحمضية الخاصة للتنظيف مخففة بحوالي %(9-3). إن التركيز ومدة الغمس يجب ألا يعدلا من التركيب الزجاجي حتى يتم التنظيف بدون حفر مفرط للسطح.

3) التنظيف الجاف :

يتم تسخين السطح الزجاجي بشكل عام إلى الدرجة 500 ºC وذلك وفق دورة مثالية تتم بارتفاع في درجة الحرارة من درجة حرارة الغرفة إلى 500 ºC خلال أربع ساعات ثم نحافظ عليها في نفس الدرجة لمدة 30 دقيقة، ثم يتم تبريدها تدريجياً إلى درجة حرارة الغرفة لمدة خمس ساعات . حيث يساعد الارتفاع البطيء في درجة الحرارة ثم التبريد البطيء في عدم تعرض الركيزة الزجاجية المستعملة إلى صدمة حرارية مما يؤدي إلى تكسرها.

كما يمكن إجراء التنظيف الجاف باستخدام أشعة ليزرية، حيث يعتمد على إشعاع ذي طاقة عالية من الأشعة تحت الحمراء، أو فوق البنفسجية أو الأوزون وذلك باستخدام مصباح زئبق تحت ضغط منخفض .

مما سبق نجد أن كلاً من التنظيف الحمضي والقلوي هو تنظيف سائل تتم فيه إزالة الجزيئات الملوثة، وفي نفس الوقت يتم تنشيط أماكن وجود siloxane (الأماكن النشيطة الجاهزة لارتباط الفلم الرقيق) على سطح الزجاج حيث إن هذه المواقع مهمة لتوضـــع الـــ Sol على الركيزة عن طريق روابط الـــ siloxane، أما التنظيف الجاف فله تأثير كبير في إزالة الملوث دون تنشيط للسطوح مع التنويه إلى أن التنظيف الجاف لا يزيل جزيئات الغبار الموجودة على سطح الركائز.

3-4- طرائق تحضير الأفلام الرقيقة:

لقد تم ترسيب الأفلام الرقيقة على أنواع مختلفة من الركائز باتباع العديد من الطرائق التي تحتاج إلى مواد معينة ومعدات خاصة مكلفة ومعقدة. حيث تستخدم في

بعض هذه الطرائق الترسيب الكيميائي وفي بعضها الآخر يستخدم الترسيب الفيزيائي. وسوف نشرح بعض الطرائق بإيجاز ابتداءً بالترسيب الكيميائي.

3-4-1- الترسيب الكيميائي:

1) الترسيب بالبخ: تحضر الأفلام في هذه الطريقة من خلال تفاعل كيميائي حراري بين ذرات الركيزة وذرات المادة المراد ترسيبها حتى يتشكل الفلم، حيث تنحل المواد الأولية حرارياً ثم تتأكسد وتتكون طبقة رقيقة أو عدة طبقات من المادة المراد ترسيبها على الركيزة **[40,41]**.

2) ترسيب البخار الكيميائي CVD: تعتمد هذه الطريقة على تبخير السائل الذي يحتوي على أيونات المعدن المراد ترسيبه على سطح الركيزة من خلال تفاعل كيميائي حراري .

3) ترسيب أغشية أنود بالتحليل الكهركيميائي: وتستخدم هذه الطريقة لتحضير أفلام أكسيد المعادن وذلك بجعل المعدن قطباً موجباً ثم إمرار تيار في محلول كهرليتي مما يؤدي إلى تكون طبقات الأكسيد على القطب الموجب، وتمتاز هذه الطريقة بالالتصاق القوي للأفلام على الركائز المستعملة.

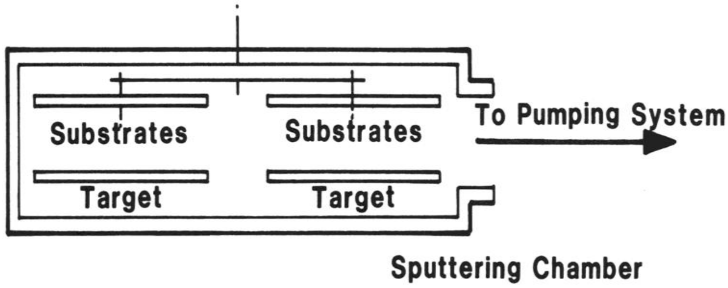
4) ترسيب أغشية كاثود بالتحليل الكهركيميائي: حيث تستخدم هذه الطريقة لتحضير أفلام المعادن وذلك بتسليط حقل كهربائي على محلول أملاح المعدن فتترسب أيوناته على القطب السالب ويتم بوساطة الحقل الكهربائي المطبق التحكم بقوة التصاق الأفلام وعدد الأيونات المترسبة.

5) الترسيب بطريقة المحلول الجيلاتيني: تعتمد هذه الطريقة على المحلول الجيلاتيني المراد ترسيبه على الركائز وعلى التقانة المتبعة والتي سنأتي على شرحها لاحقاً، حيث تؤثر شروط التحضير بشكل أساسي على خصائص الفلم المتشكل.

3-4-2- الترسيب الفيزيائي:

1) التبعثر:

توضع المادة الهدف ويسلط عليها ذرات من غاز الأرغون أو شوارد أخرى من وسط بلازما، وعند سقوط هذه الذرات تتبعثر ذرات أو جزيئات المادة الهدف ثم تترسب على الركيزة، حيث يتم إمرار تدفق مائي لتبريد المادة الهدف. يبين الشكل (3-1) حجرة التبعثر **[42]**.



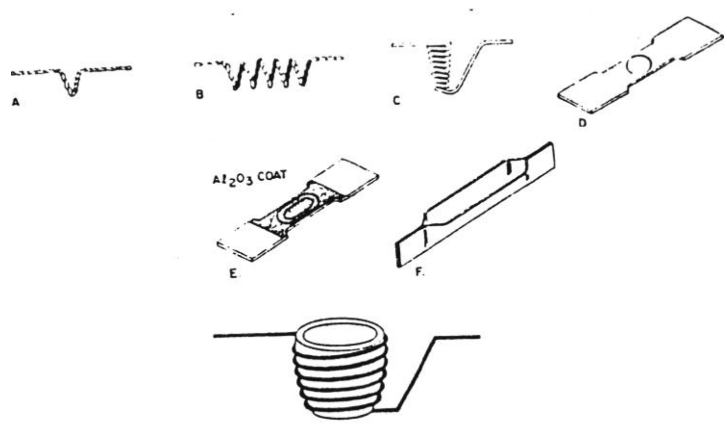
الشكل (3-1) حجرة التبعثر

2) التبخير تحت ضغط منخفض:

يتم تحضير الأفلام باستخدام التبخير الحراري تحت ضغط منخفض جداً بواسطة جهاز التبخير PVD الموضح في الشكل (3-2)، حيث يتم وضع المادة في بوتقة التسخين التي يجب أن تكون صغيرة الأبعاد حتى لا يحدث فقد حراري نتيجة السطوح الكبيرة كما في الشكل (3-3)، ومن ثم يتم وضع هذه البوتقة في حجرة التبخير، وبعد وصول ضغط الحجرة إلى حوالي 10^{-6} mmHg يتم تسخين البوتقة كهربائياً أو إشعاعياً حيث تزداد درجة حرارة المادة وصولاً إلى درجة الغليان أو التصعد (واللتان تكونان أخفض مما هما عليه في الضغط النظامي الجوي) حتى تتطاير ثم تتكاثف على الركيزة الباردة مقارنة مع حرارة المادة. حيث تتميز منابع التبخير التي تحدث فيها عملية التبخير بإحتواء المادة المبخرة عند درجة حرارة مرتفعة دون أن تتفاعل معها.



الشكل (3-2) جهاز التبخير PVD

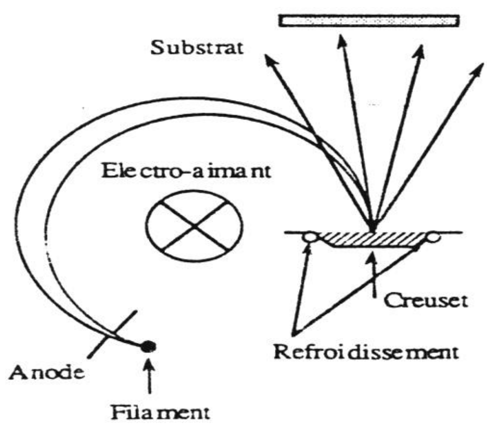


الشكل (3-3) أنواع البوتقات المستخدمة في التسخين

يتم تسخين البوتقة الحاوية على المادة بإحدى الطرائق التالية:

- القذف الإلكتروني:

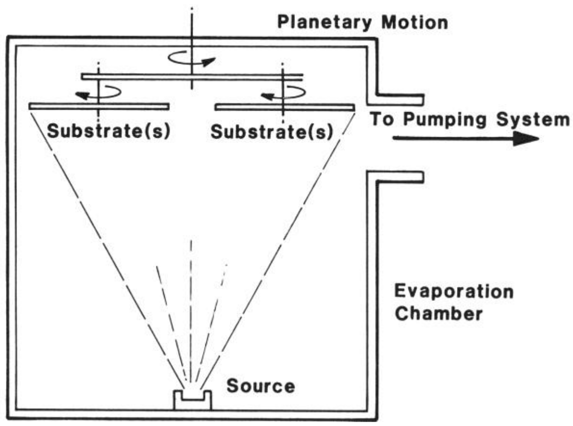
يتم تسخين سلك التنغستين بإمرار تيار كهربائي فيه فتقُذف الإلكترونات من المدفع الإلكتروني نتيجة الإصدار الإلكتروني الحراري لسلك التنغستين المسخّن، ثم تُسرع هذه الإلكترونات بتطبيق فرق كمون على مصعد قريب من السلك يتراوح بين kV (4-40)، تُعكس هذه الإلكترونات بدرجة 90^o أو 270^o بوساطة حقل مغناطيسي ويتم تجميعها وعندها يمكن أن تمسح سطح المادة كما في الشكل (3-4).



الشكل (3-4) القذف بالمدفع الإلكتروني

- فعل جول :

تستخدم عادة بوتقة من التنغستين – حيث تتبخر المادة تحت ضغط منخفض – التي تعمل كمنبع حراري وقد أُدخلت بعض التحسينات على هذه الطريقة وذلك بتدوير الركيزة للحصول على تجانس في الفلم المحضر. يوضح الشكل (3-5) حجرة التبخير تحت الضغط المنخفض.



الشكل (3-5) حجرة التبخير

3) الاقتلاع بالليزر :

يتيح الليزر استخدام طاقات تصل إلى 250 mJ في عملية تحضير الأفلام الرقيقة حيث توضع الركيزة والعينة على قاعدة يمكن التحكم بها باستخدام الحاسب الإلكتروني وذلك من أجل زوايا ورود مختلفة، ومن ثم تبخير العينة باستخدام الليزر لتترسب على سطح الركيزة المثبتة مقابل العينة داخل حجرة الخلاء. (حيث يمكن أن يصل الضغط إلى 10^{-6} mmHg).

تستخدم هذه التقانة لتوضع العينات الصلبة مثل أكاسيد أنصاف النواقل وأكاسيد المعادن والمواد العضوية والبوليميرات. وتتميز هذه التقانة بسرعتها وقوة التصاق الفلم على الركيزة ونظافة الأفلام الرقيقة الناتجة.

3-5- تقانة المحلول الجيلاتيني Sol-Gel:

يمكن ترسيب المحلول الجيلاتيني على الركائز الزجاجية بعدة تقانات وذلك بعد اتباع إجراءات التنظيف، يتم اختيار التقانة حسب الفائدة التطبيقية المرجوة منها بناءً على ميزاتها.

3-5-1- كيميائية المحلول الجيلاتيني:

تتضمن تقانة الـــ Sol-Gelبشكل عام استخدام أملاح لا عضوية أو ألكوكسيدات المعدن كمولدات Precursors وتحدث تفاعلات الحلمهة والتكاثف المتعددة عندما يتم خلط المولدات مع الماء أو الوسط المحل والحفازات. حيث تستخدم عموماً ألكوكسيدات المعادن المختلفة في تحضير الأفلام الرقيقة متعددة المهام. يمكن أن يعبر عن التفاعلات العامة كما يلي [12,16]:

تفاعل الحلمهة:

$$M\text{-}(OR)_x + H\text{-}O\text{-}H \longrightarrow HO\text{-}M(OR)_{x-1} + H\text{-}OR$$

(M): Si, Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, and Al, etc.

(R): CH_3, C_2H_5, C_3H_7, etc.

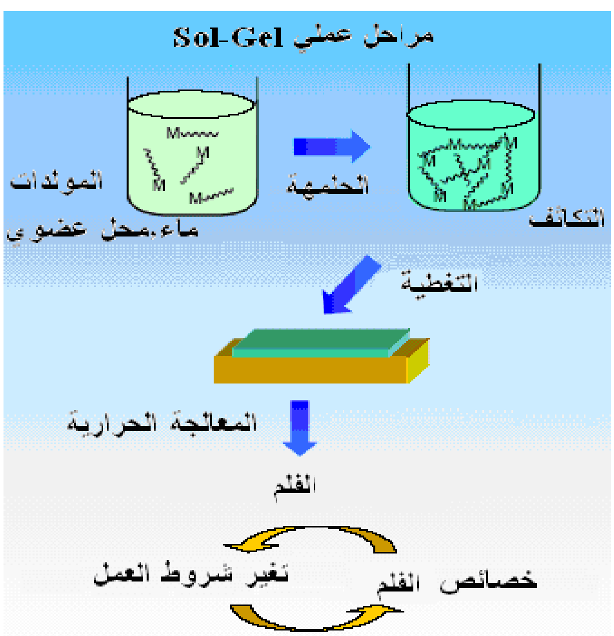
تفاعل التكاثف:

ويقسم عادة تفاعل التكاثف إلى مرحلتين:

$$(OR)_{x-1}\text{-}M\text{-}OH + RO\text{-}M\text{-}(OR)_{x-1} \longrightarrow (RO)_{x-1}\text{-}M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{x-1} + ROH$$

$$(OR)_{x-1}\text{-}M\text{-}OH + OH\text{-}M\text{-}(OR)_{x-1} \longrightarrow (RO)_{x-1}\text{-}M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{x-1} + HOH$$

تكون بشكل عام ألكوكسيدات المعادن الانتقاليـــة ذات فعالية عالية نظراً لوجود الزمرة (- OR) شديدة الكهرسلبية والتي تثبت (M) في سوية أكسدته الأعلى وتنقله ليتأثر بالهجوم النكليوفيلي. يوضح الشكل (3-6) آلية تشكل المحلول الجيلاتيني.

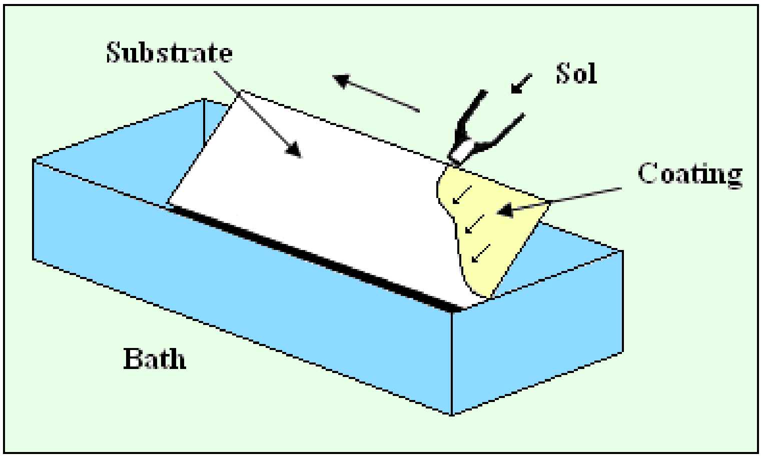


الشكل (3-6) آلية تشكل المحلول الجيلاتيني

ومن أشهر الطرائق المتبعة:

3-5-2- طريقة التغطية بالتدفق (Flow Coating Technique):

في هذه العملية يتم صب سائل التغطية على الركيزة كما هو موضح بالشكل (3-7) **[1,10]** .



الشكل (3-7) مخطط عملية التغطية بالتدفق

إن سماكة الفلم تعتمد على زاوية ميل الركيزة وعلى اللزوجة والتوتر السطحي للمحلول ومعدل تبخر المحل. حيث تتناقص السماكة بازدياد زاوية الميل وبازدياد سرعة تبخر المحل، بينما تزداد السماكة بزيادة لزوجة المحل. كما أنها تزداد من أعلى الركيزة إلى أسفلها. فإذا كان الهدف هو الحصول على ركائز أكثر تجانساً يمكن إجراء عملية الحفر للسطح مع اللف للركيزة.

تقدم عملية التغطية بالتدفق نموذجاً جيداً للتطبيقات التي تتطلب طلي من جانب واحد للركيزة، وبسبب قابلية تطبيقها في تغطية مناطق واسعة تستخدم بشكل واسع في صناعة ألواح العرض المسطحة، كما تستخدم هذه الطريقة من أجل تغطية التجهيزات الزجاجية للحماية، ويمكن استخدامها على الزجاج المسطح حيث تعمل هذه الطريقة مع أي نوع من الركائز حتى لو كان شكلها معقداً.

تنتج سوائل التغطية بمعدل تدفق حجمي محدد في واحدة الطول (Q) من الشق و ترقسم عندها ما بين الفلم الساقط والفلم المحمول. فمن أجل ركيزة تتحرك بسرعة (V) تعطى سماكة الفلم المرسب بالعلاقة (3-1):

$$d_\infty = \frac{1.3375\,(\mu.V/\rho.g)^{2/3}(\rho.g/\sigma)^{1/6}}{\left[2\,(1+\sin\alpha) - 1.1444\,\cos^{4/3}\alpha(\rho.g/\sigma)^{1/3}(3Q\mu/\rho.g\cos\alpha)^{2/9}\right]^{1/2}} \quad (1-3)$$

حيث (d_∞) سماكة الفلم السائلة النهائية على الركيزة، (α) زاوية تدفق المحلول الساقط مع اعتباره بشكل عمودي و محدد بالشكل الهندسي للقضيب، (μ) معامل لزوجة المحلول، (ρ) الكتلة الحجمية المحلول، (σ) التوتر السطحي للمحلول، (V) سرعة دوران الركيزة، (Q) معدل التدفق الحجمي للمحلول، (g) تسارع الجاذبية الأرضية.

بالرغم من تعقيد المعادلة السابقة إلا أنه من الواضح أن (Q) تملك فقط تأثيراً ضعيفاً على سماكة الفلم السائل النهائي، بينما تظهر سرعة الانتقال للركيزة على أنها المتحول الرئيسي المتحكم بسماكة الفلم خلال الترسيب على الرغم من خواص المحلول المرتبطة مثل معامل اللزوجة والتوتر السطحي والكتلة الحجمية ..الخ .

يمكن أن ترتبط سماكة الفلم الجاف (d) بسماكة الفلم السائل من التوازن في الأجزاء الحجمية للجسم الصلب المتشكلة في المحلول بالعلاقة: $d\varepsilon_f = d_\infty \varepsilon_0$.

حيث (ε_0) الكتلة الحجمية للمحلول الأساسي، (ε_f) مسامية الفلم النهائية .

عند استخدام نظام الكوكسيد والتي تدعى Sol فإن التحكم يؤدي إلى تبخر المحل وثبات الـــ Sol متحولاً إلى عملية تشكل الجيلاتين ليتشكل الفلم الشفاف تبعاً إلى قياس الجزيئات الصغيرة الموجودة من رتبة النانومتر.

إن جزيئات الـــ Sol تُثبت على السطح المشحون وتخضع شروط الثباتية إلى ما يدعى كمون شتيرن Stern's Potential، وتبعاً لهذه النظرية فإن عملية التشكل الجيلاتيني يمكن شرحها بأن الجسيمات المشحونة تصل إلى مسافات أقل من تلك التي تخضع لكمون تنافر وبالتالي عندها يتغير هذا التنافر إلى تجاذب مؤدياً إلى تشكل جيلاتين سريع جداً وهذا ما يسمى بنقطة تشكل الجيلاتين، والجيلاتين الناتج يجب تكثيفه بالمعالجة الحرارية حيث تعتمد درجـــة حرارة التكثيف على التركيب الكـــيميائي للمكون، لكن بما أن جـــزيئات الـ GeL تكون صغيرة، فإن النظام يظهر سماحية كبيرة في الطاقة ومع ذلك يجب الانتباه إلى أن تكثيف الجيلاتين وانتشاره في المسامات الزجاجية مثل زجاج Sodalime تبدأ من بضعة مئات الدرجات.

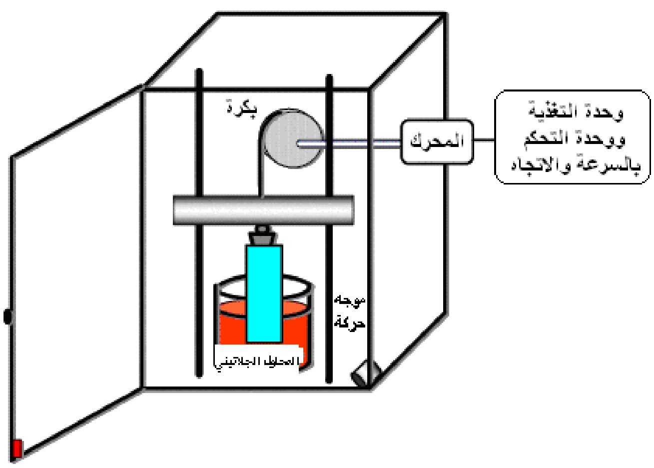
وفي معظم الحالات لا توجد أية مشاكل من التصاق هذه الطبقات حيث يكون الالتصاق تاماً لكن التأثير على قرائن الانكسار يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار في الحسابات الضوئية.

3-5-3- طريقة التغطية بالغمس (Dip Coating Technique):

يبين الشكل (3-8) المخطط الصندوقي لجهاز التغطية بالغمس، حيث تعتبر هذه الطريقة من الطرائق السهلة والشائعة لترسيب الأفلام على الركيزة، فقد تكون الركيزة عبارة عن صفائح زجاجية مستوية أو أسطوانية أو ذات أشكال هندسية معقدة، ويمكن أن تفيد هذه الطريقة لطلي مساحات واسعة من مرتبة الأمتار المربعة، ويمكن أن تعمل أيضاً مع الأنماط المختلفة الأخرى **[10,15]**.

فمن أجل تغطية المحلول الحاوي على مذيب سريع التطاير مترافق مع تبخر عند البدء عندها يجب أن تجرى مرحلتا الغمس والترسيب لتشكيل الفلم الجيلاتيني بزمن قصير نسبياً، وتعتمد سماكة الفلم الناتج بهذه الطريقة على عدة عوامل أثناء مرحلة الترسيب هي:

تسارع الجاذبية – التوتر السطحي – الكتلة الحجمية للمحلول – معامل لزوجة المحلول – سرعة سحب الركيزة.



الشكل (3-8) المخطط الصندوقي لجهاز التغطية بالغمس.

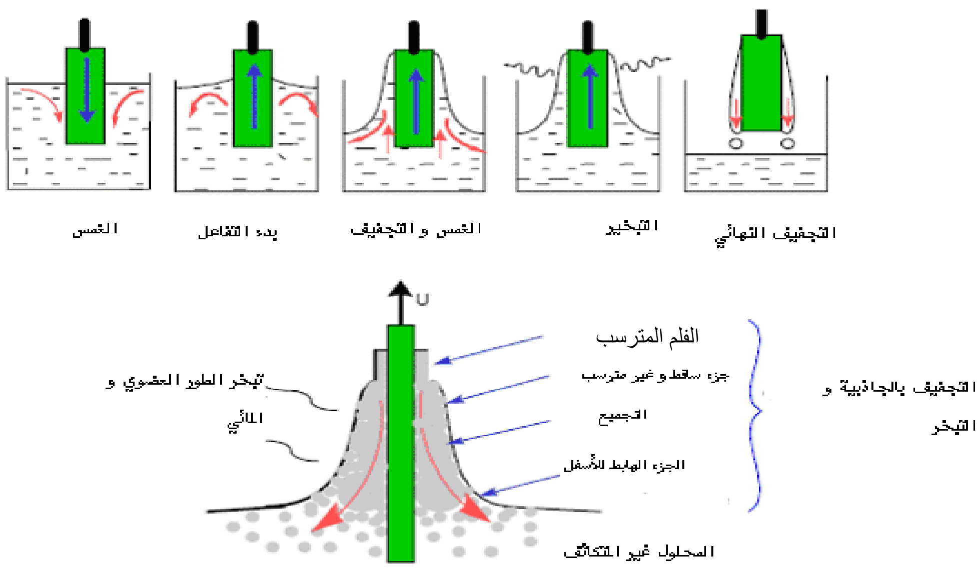
فإذا كـــانت قيمتا سرعة الركيزة و لزوجة السائل منخفضتين كما هو عادة في حالة عمليات التغطية بطريقة (Sol-Gel) عندها يمكن التعبير عن ســـماكة الفلم وفق علاقة

لانداو – ليفيتش (Landau – Levich) التي تفترض أن هذه المعادلة تتبع سلوك السوائل النيوتنية وتهمل التبخير:

$$d = \frac{0.94\,(\mu.v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6}(\rho.g)^{1/2}} \qquad (2-3)$$

حيث: (d) سماكة الفلم المحضر، (μ) معامل اللزوجة، (v) السرعة، (ρ) الكثافة، (g) تسارع الجاذبية الأرضية، (γ_{LV}) التوتر السطحي (سائل – بخار).

وتقسم عملية التغطية بتقانة الغمس إلى خمس مراحل : (الغمس، بدء التفاعل، الغمس والتجفيف، التبخير، التجفيف النهائي) كما هو مبين في الشكل (3-9).

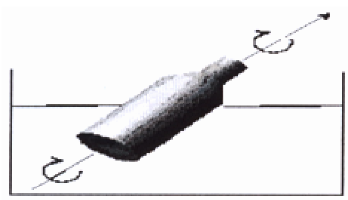


الشكل (3-9) خطوات تشكل الفلم الرقيق بتقانة الغمس.

تستخدم هذه الطريقة للسطوح الزجاجية في أنظمة التحكم بالطاقة الشمسية وفي الأفلام المانعة للانعكاس للنوافذ والحبابات الزجاجية والفلاتر البصرية والمرايا، كما يمكن تصنيع فلم متعدد الطبقات يتراوح بين 30-40 فلم بدقة جيدة جداً. ويلاحظ أن هذه الطريقة مشابهة تماماً لطريقة التغطية بالتدفق من حيث المبدأ لكن الأخيرة تتميز باستخدام كمية صغيرة جداً من المحاليل اللازمة لإجراء عملية التغطية كما أنه تتم تغطية جانب واحد فقط في طريقة التدفق ، بينما تتم تغطية جانبي الشريحة الزجاجية في حالة التغطية بالغمس.

إن التحكم بسماكة الفلم الرقيق المراد تشكيله مهم جداً لذلك لابد من أخذ زاوية الغمس بعين الاعتبار ،ومنه يجب تصحيح معادلة Landau – Levich حتى يصبح بالإمكان حساب سماكة الطبقة اعتماداً على زاوية الغمس بين رأس وأسفل الفلم الرقيق، كما يمكن تطوير الطريقة من أجل الأجسام ثلاثية الأبعاد مثل الزجاجيات حيث يمكن دوران الركيزة الزجاجية مع السحب كما هو موضح في الشكل (3-10).

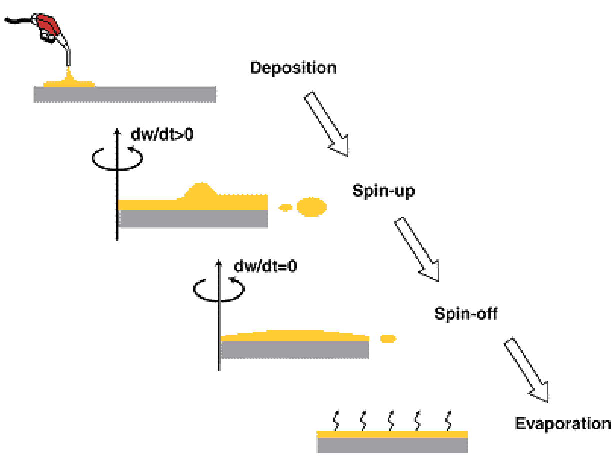
إن العوائق الأساسية أمام هذه الطريقة هو صعوبة نقل ألواح زجاجية كبيرة جداً وثباتية الأفلام ضمن الحمامات تحت ظروف جوية ثابتة لذلك يجب تطوير عملية نقل الألواح الزجاجية لأهميتها البالغة.



الشكل (3-10) دوران الركيزة الزجاجية على شكل قارورة في عملية التغطية بالغمس.

3-5-4- طريقة التغطية بالدوران (Spin Coating Technique):

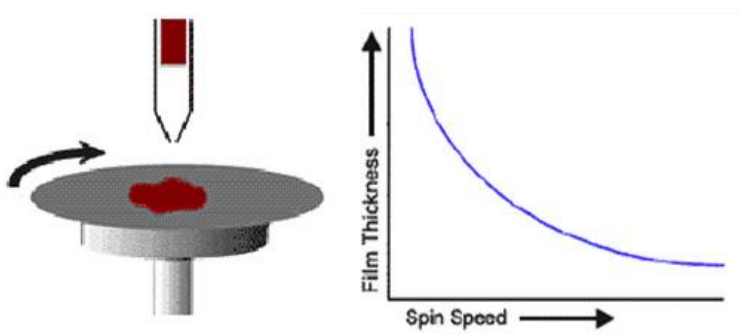
تفيد طريقة التغطية بالدوران في إنتاج أفلام رقيقة على ركائز مستوية خشنة أو منحنية نوعاً ما، إلا أن الركائز المستخدمة في هذه العملية محدودة بالحجم الصغير الذي يمكن أن يعوق الدوران على سرعات محورية عالية جداً تصل إلى حوالي (1000-6000) دورة بالدقيقة. تمر عملية التغطية بتقانة اللف بأوبع مراحل (الترسيب، بدء الدوران، إيقاف الدوران، التبخير) يوضح الشكل (3-11) هذه الخطوات **[15]**.



الشكل (3-11) خطوات تشكيل الفلم الرقيق بتقانة الــ (Sol-Gel) بطريقة التغطية باللف.

حيث تتوالى المراحل الثلاث الأولى بينما يتم إنجاز المرحلة الرابعة بشكل طبيعي خلال عملية التغطية. ففي المرحلة الأولى (الترسيب) تنتقل كمية زائدة من السائل إلى الركيزة التي تكون في طور الدوران البطيء. وفي المرحلة الثانية (بدء الدوران) يتدفق السائل للخارج بالقوة النابذة المركزية المتولدة من دوران الركيزة، وتستهلك هذه المرحلة الزمن الذي تستغرقه الركيزة عندما تدور حتى الوصول للسرعة القصوى (عدة آلاف من الدورات بالدقيقة).

يلاحظ في المرحلة الثالثة (إيقاف الدوران) أن الزيادة الحاصلة من المحلول تغطي الركيزة وتتراكم هناك بشكل مؤقت مشكلةً انتفاخاً غير مرغوب فيه. بينما تعتبر المرحلة الرابعة (التبخير) هي المسؤولة عن سماكة الفلم عبر عملية التبخر، وعادة تتبع وقف الدوران وانتهائه بشكل تام من خلال عملية التصلب الناجمة عن تركيز المحاليل اللامتطايرة. بالتالي تتأثر سماكة الفلم المتشكل بسرعة الدوران كما هو مبين في الشكل (3-12)، ومنه نجد أن سر تقانة التغطية بالدوران يكمن في مرحلة إيقاف الدوران، وبعيداً عن تأثير الحافة المشوبة في طريقة التغطية بالغمس فإن الفلم الرقيق المتشكل بهذه الطريقة يصبح متساوي السماكة تقريباً عند إيقاف الدوران، ويكون انتظام الفلم نتيجة لقوتين متعادلتين قوة نابذة محرضة بالدوران التي تؤدي إلى تدفق نصف قطري للخارج وقوة ممانعة اللزوجة التي تعمل بشكل قطري للداخل.



الشكل (3-12) تابعية سماكة الفلم المتشكل لسرعة دوران الركيزة في تقانة التغطية بالدوران.

تكون سماكة التغطية بالدوران نتيجة الانتقال الدقيق الذي يحدثه التبخر عند إيقاف الدوران. تحسب سماكة الفلم المتشكل $d_{spin\ off}$ وزمن الإيقاف $t_{spin\ off}$ في هذه الطريقة رياضياً وفق علاقة Meyerhofer:

$$d_{spinoff} = \left[\frac{3\mu.e}{2\rho_{A0}.\omega^2} \right]^{1/3} \qquad (3-3)$$

$$t_{spinoff} = \frac{3\mu}{4\rho_A.\omega^2} \left[\frac{1}{d^2_{spinoff}} - \frac{1}{d^2_0} \right]^{1/3} \qquad (4-3)$$

حيث (ρ_A) الكتلة الحجمية للمحلول ، (ρ_{A0}) الكتلة الحجمية للمحل ، (ω) السرعة الزاوية، (μ) معامل لزوجة المحلول، (e) ثابت معدل التبخر الذي يعتمد على كتلة الطور الغازي المتحولة فقط.

قد افترض أن عملية إنجاز الفلم الرقيق تتم دون تبخر حتى ينخفض معدل سماكة الفلم إلى النسبة $(e\,\rho_A / \rho_{A0})$، وعند نهاية التبخر يعبر عن سماكة الفلم النهائية والزمن الكلي المتوقع تحقيقه لهذه السماكة بالعلاقة:

$$d_{final} = \left[1 - \frac{\rho_{A0}}{\rho_A} \right] \left[\frac{3\,\mu\,.\,e}{2\,\rho_{A0}\,.\,\omega^2} \right]^{1/3} \qquad (5-3)$$

$$t_{final} = t_{spin\,off} + d_{spin\,off} \frac{\rho_{A0}}{e\rho_A} \qquad (6-3)$$

3-5-5- طريقة التغطية بالبخ (Spray Coating Technique):

إن الهدف من اتباع هذه الطريقة هو الحصول على أفلام متجانسة السماكة مقارنة مع طريقة الغمس Dip-Coating، حيث يتم توليد قطيرات صغيرة جداً باستخدام مرذذ Atomizers والتي تقود عادة إلى أفلام متجانسة على الركائز الصلبة، حيث لا تقذف مادة التغطية بقوة على السطح ولكن تتشكل بشكل أو بآخر جزيئات صغيرة جداً جافة من رتبة النانومتر. لكن لا يمكن إنتاج أفلام متناسقة رقيقة بجودة ضوئية على ركائز ذات مساحات كبيرة باستخدام هذه الطريقة **[1]**.

3-6- الأجهزة والأدوات المستخدمة في دراسة الأفلام المحضرة:

سنتطرق الآن للأجهزة والأدوات التي تم استخدامها في دراسة الأفلام الرقيقة المحضرة بتقانة الـ Sol-Gel، حيث تم تصنيع بعض الأجهزة في جامعة حلب، كما تم

الحصول على بعض النتائج بالتعاون مع بعض الجامعات، وسيتم شرح مبدأ عمل وآلية كل جهاز بشكل موجز.

3-6-1- جهاز الأمواج فوق الصوتية المستخدم في تنظيف الشرائح الزجاجية:

تم استخدام جهاز الأمواج فوق الصوتية من النوع Ultrasonic Cleaner CD-2800 في تنظيف الركائز. يقوم هذا الجهاز بإحداث أمواج فوق صوتية تؤدي إلى اهتزاز جزيئات السائل مما يخلق فقاعات ميكروية (ضمن السائل المختار الحاوي على مادة التنظيف المرغوبة)، تنفجر هذه الفقاعات نتيجة الاهتزاز مؤدية بذلك إلى نشوء موجات صادمة تعمل على إزالة الشوائب غير المرغوب بها عند اصطدامها بالسطح المراد تنظيفه. تتوقف هذه العملية على عدة عوامل أهمها: تردد ومطال الموجة المحدثة، خصائص الوسط السائل من توتر سطحي ومعامل لزوجة المحلول والكتلة الحجمية، والخصائص التدفقية للسائل في حالة السكون والتدفق السريع. يبين الشكل (3-13) الجهاز المستخدم.



الشكل (3-13) جهاز الأمواج فوق الصوتية.

3-6-2- جهاز قياس السماكة Ellipsometer:

يعتبر جهاز الـــ Ellipsometer أحد التقنيات الضوئية لقياس سماكة الأفلام الرقيقة جداً وبعض الخصائص الضوئية كقرينة الانكسار أو مدى انحراف الضوء ومعامل الامتصاص. تم استخدام جهاز من نوع Ellipsometer PZ 2000 الموجود في معهد الإلكترونيـــات الجنوبي IES جامعة مونبلييه في فرنسا ويعمل على الأشعة الليزرية الحمراء (λ=632.8 nm). يقوم هذا الجهاز بعمله بإسقاط حزمـــة ضوئيـــة مستقطبة على

الوجه العلوي للفلم لينعكس جزء منها عنه ويتابع الجزء الآخر طريقه ضمن مادة الفلم لينعكس عن الوجه السفلي، وبقياس فرق المسير بين الحزمتين المنعكستين يمكن معرفة سماكة الفلم الرقيق، ويمكن الاستفادة من تغير استقطاب الضوء المنعكس في حساب قرينة الانكسار ومعامل الامتصاص. وحديثاً يتم استخدام الليزر في أجهزة الـــ Ellipsometer وخاصة ليزر هيليوم – نيون كمنبع ضوئي. كما أن الفلم لابد من أن يحقق بعض الشروط حتى تكون دراسته بهذا الجهاز ممكنة: أن يتألف من عدد معين ومعروف من الطبقات التي يجب أن تكون متجانسة وذات بنية بلورية معروفة في جميع الاتجاهات وأن تعكس كمية محددة من الضوء.



الشكل (3-14) جهاز قياس السماكة الـــ Ellipsometer.

3-6-3- جهاز قياس السماكة Profilometer:

تم استخدام جهاز من نوع VEECO DEKTAK3 موجود في معهد الإلكترونيات الجنوبي IES جامعة مونبلييه في فرنسا، حيث يستخدم هذا الجهاز لقياس سماكة الفلم السميك نسبياً، وذلك بإحداث حك للفلم الرقيق في بداية الركيزة لمسحه ثم نمرر إشارة بصرية عمودية على السطح المدروس مما يؤدي إلى حدوث قفزة تتحول إلى فرق كمون ثم تضخم وتحسب هذه القفزة الممثلة لسماكة الفلم الرقيق. يمثل الشكل (3-15) صورة الجهاز المستخدم .



الشكل (3-15) جهاز الـــ Profilometer المستخدم لقياس سماكة الأفلام الرقيقة المحضرة.

3-6-4- المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (SEM):

تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح الموجود في جامعة مونبيليه في فرنسا من نوع INSPECT S50 Scanning Electron Microscopy حيث يعتمد مبدأ هذا الجهاز على وضع جزء من الشريحة بأبعاد $1\times1\ cm^2$ ثم تفريغ الحجرة الحاوية على العينة حتى 10^{-3} ضغط جوي ثم إرسال حزمة إلكترونية على سطح الفلم الرقيق لتنعكس عنه نحو كاشف يلتقطها وعبر مضخم لتعرض على شاشة حاسوبية لمشاهدة شكل السطح كما هو موضح بالشكل (3-16):



الشكل (3-16) المجهر الإلكتروني الماسح SEM.

3-6-5- جهاز مطيافية انعراج الأشعة السينية XRD:

يمكن باستخدام تقانة انعراج الأشعة السينية تحديد البنية البلورية والتوجه البلوري للأفلام الرقيقة. حيث تنعرج الأشعة السينية على المادة البلورية ويتشكل نمط انعراج خاص بها. من أجل تحديد البنية بواسطة إنعراج الأشعة السينية لابد من تحديد إتجاهات الانعراج التي نجد أنها لا تتعلق إلا بشكل وحجم وحدة الخلية وشدة الانعراج التي تتعلق بالبنية الذرية وبتحليل شدة الانعراج يمكننا أن نحدد وبدقة وضعية الذرات في البلورة وبالتالي تحديد وحدة الخلية. تجدر الإشارة أنه يوجد اليوم حوالي 50,000 مركب لا عضوي و25,000 مركب عضوي موثقة بانماط تبلور خاصة، وقد جمعت أنماط انعراجها وحفظت حاسوبياً كمعايير في بطاقات (JCPDS or ICDS). وتجدر الإشارة إلى أن بطاقات (JCPDS) قد استبدلت عالمياً ببطاقات (ICDS) .

كما يمكن استخدام الأشعة السينية لدراسة بنية الأجسام الصلبة اللابلورية والسوائل ولكن لا يمكن الوصول لدراسة دقيقة للبنية لمثل هذه المواد ويلاحظ أن قمم الانعراج لا تكون واضحة بشكل تام.



الشكل (3-17) جهاز XRD

تم استخدام جهاز من نوع PHLIPIS PW 1729 موجود في مركز الأبحاث الإلكترونية في جامعة بربينيان في فرنسا . يعتمد مبدأ عمل هذا الجهاز على وضع الركيزة الحاملة للفلم الرقيق في الحجرة المخصصة لها، ويتم توجيه أشعة سينية على

السطح الذي يسمح له بالدوران وفق زوايا مختلفة متتابعة وذلك لتحقق قانون براغ، حيث إن الزاوية التي تحقق هذا القانون تظهر عندها قمة دالة على توجـــه معين. يوضح الشـــكل (3-17) جهاز الـــ XRD المستخدم.

3-6-6- دراسة الخصائص الضوئية باستخدام UV-VIS Spectrometer:

تم استخدام جهاز من نوع SPECORD S100 ذي الحزمتين المبين في الشكل (3-18)، حيث يعتمد المبدأ الأساسي لهذا الجهاز على وضع شريحة زجاجية نظيفة تدعى الشاهد Blank وذلك للحصول على ما يسمى تصفير الجهاز، ثم يتم وضع الفلم الرقيق المراد دراسته أمام الحزمة الضوئية الواردة، ويتم استقبال ما ينفذ منها بعد الفلم الرقيق ودراسة نسبة الأشعة النافذة إلى الأشعة الواردة بغرض قياس النفوذية الضوئية من الأشعة الواردة.



الشكل (3-18) تقانة المطيافية الضوئية UV-VIS

ملاحظة: تم قياس المقاومة المربعة للعينات باستخدام مقياس مقاومة عالي الحساسية Digital Multimeter YF 3120، حيث تم وضع قطبي الجهاز على فلم رقيق أبعاده $1\times1\ cm^2$ وتسجيل قيمة المقاومة الموافقة وبعد أخذ أكثر من قراءة تم أخذ القيمة الوسطى لهذه القراءات.

الفصل الرابع

القسم العملي

النتائج والمناقشة

4-1- تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير بتقانة الــ Sol-Gel:

تم اقتراح العديد من الطرائق الكيميائية في دراسات مختلفة للحصول على المحلول الجيلاتيني لأكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير. حيث أمكن اعتماد نترات الإنديوم وخلات القصدير [3]، أو فورمات الإنديوم وكلوريد القصدير المميه [31]، أو كلوريد الإنديوم المميه وكلوريد القصدير المميه [32] كمواد بادئة مستخدمين محلات مختلفة.

تم تحضير أفلام أكسيد الإنديوم النقي من كلوريد الإنديوم $InCl_3$، حيث تم حل (2.2133gr) من كلوريد الإنديوم في (10 ml) من الإيتانول مع التحريك لمدة ساعة ونصف في درجة حرارة الغرفة فتم الحصول على المحلول الجيلاتيني المطلوب. تم الترسيب على شرائح من الزجاج الصودي بطريقة التغطية بالتدفق Flow Coating، وعولجت حرارياً بالدرجة 500 °C لمدة ساعة كاملة.

كما تم تحضير أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير انطلاقاً من كلوريد الإنديوم $InCl_3$ وكلوريد القصدير $SnCl_4$ غير المميهين كمادتين بـــادئتين. حيث تم حل (4.3856 gr) من كلوريد الإنديوم في (10 ml) من الإيتانول مع التحريك لمدة ساعة ونصف في درجة حرارة الغرفة. كما تم تحضير محلول المـــادة الشـــائبة من حل (0.052 gr) من كلوريد القصدير في (10 ml) من الإيتانول مع التحريك لمدة نصف ساعة. حيث تم تحريك كل من المحلولين باستخدام محرك مغناطيسي. بعد ذلك أضيف محلول المادة الشائبة إلى محلول كلوريد الإنديوم ببطء مع التحريك المستمر. حُرِّك المحلول النهائي لمدة ساعة باستخدام محرك أيضاً ثم رُشِّح لتجنب وجود أية شوائب فيه. وبذلك تم الحصول على محلول جيلاتيني تركيز الشائبة فيه 1%. وبالطريقة نفسها تم تحضير محاليل مشوبة بالتراكيز: 3% - 5% - 10% - 15% - 20% . تترك المحاليل المحضرة مدة ثماني ساعات كحد أدنى ليتم ترسيب الأفلام الرقيقة على شرائح زجاجية مخبرية من النوع Sodalime (الزجاج العادي) بتقانة الــSol-Gel بطريقـــة التغطيـــة بالتدفق Flow Coating. عولجت الأفلام الرقيقة حرارياً بالدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة، ومن ثم معالجة حرارية لاحقة عند الدرجة 200°C لمدة 15 دقيقة في فرن تجفيف تجنباً للتبريد السريع، تنقل بعدها الشرائح إلى جو المختبر لتتم عليها الدراسات البنيوية والضوئية والكهربائية.

يمكن التعبير عن التفاعلات الحاصلة على النحو الآتي:

$$InCl_3 + 3C_2H_5OH \longrightarrow In(OC_2H_5)_3 + 3HCl$$

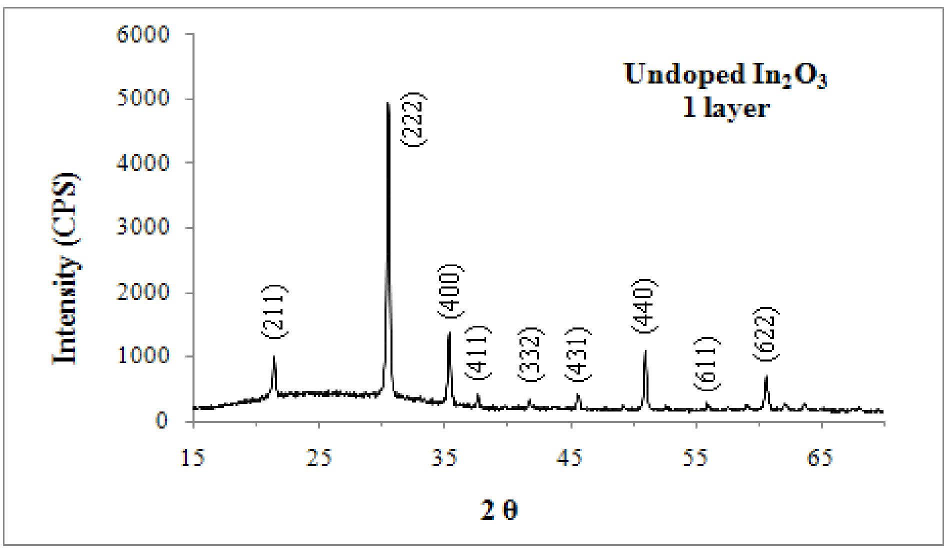
$$2In(OC_2H_5)_3 + 18\,O_2 \xrightarrow{\Delta\ 500\ ^oC} In_2O_3 + 12CO_2 + 15H_2O$$

حيث يتم حرق المادة العضوية المرتبطة في هذا التفاعل ويتبقى الأكسيد المعدني المطلوب.

4-2- الدراسة البنيوية:

4-2-1- دراسة تأثير تركيز الإشابة على البنية وتشكل السطح وسماكة الأفلام الرقيقة:

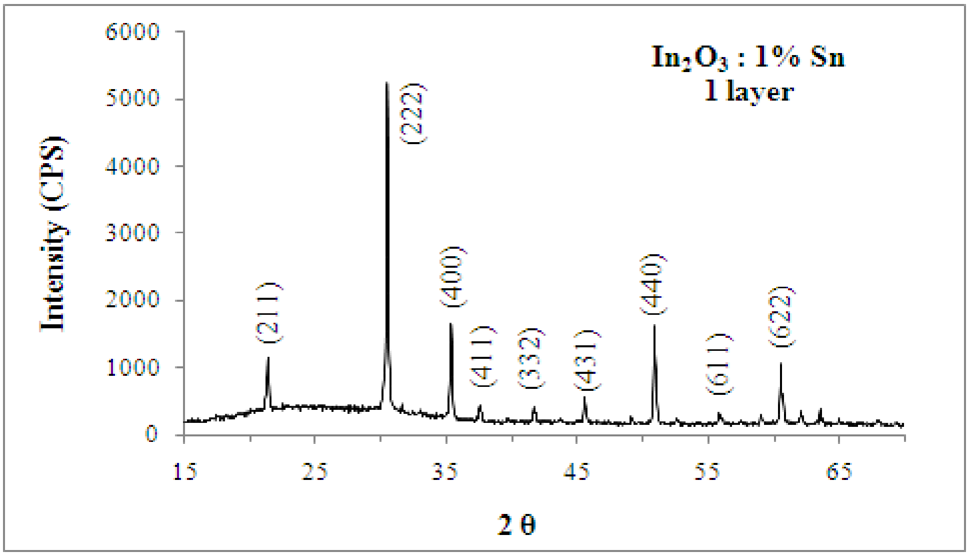
تمت الدراسة البنيوية باستخدام مطيافية انعراج الأشعة السينية XRD، ودلت النتائج على تشكل الأفلام الرقيقة من أكسيد الإنديوم النقي وأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير بالتراكيز (1% - 3% - 5% - 10% - 15% - 20%) المعالجة حرارياً بالدرجة 500^oC لمدة ساعة واحدة. الشكل التالي يوضح مخطط انعراج الأشعة السينية على الأفلام النقية المكونة من طبقة واحدة:



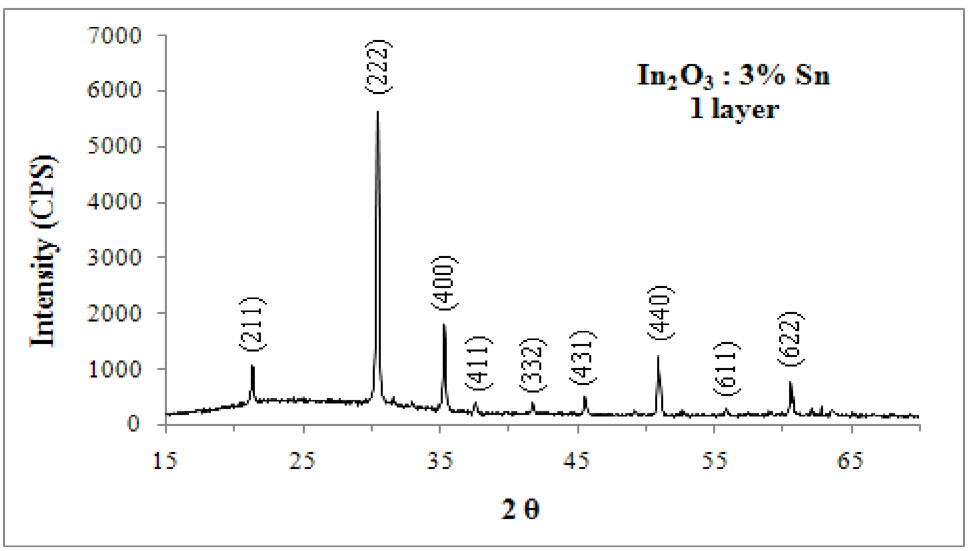
الشكل (4-1) طيف XRD لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم النقي المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.

إن القمة الحادة عند الزاوية $(2\theta=30.5)$ هي قمة مميزة توافق الانعراج على المستويات البلورية (222) والتي تدل على تشكل أكسيد الإنديوم In_2O_3 والدراسات العلمية [4,32,36] تؤكد ذلك.

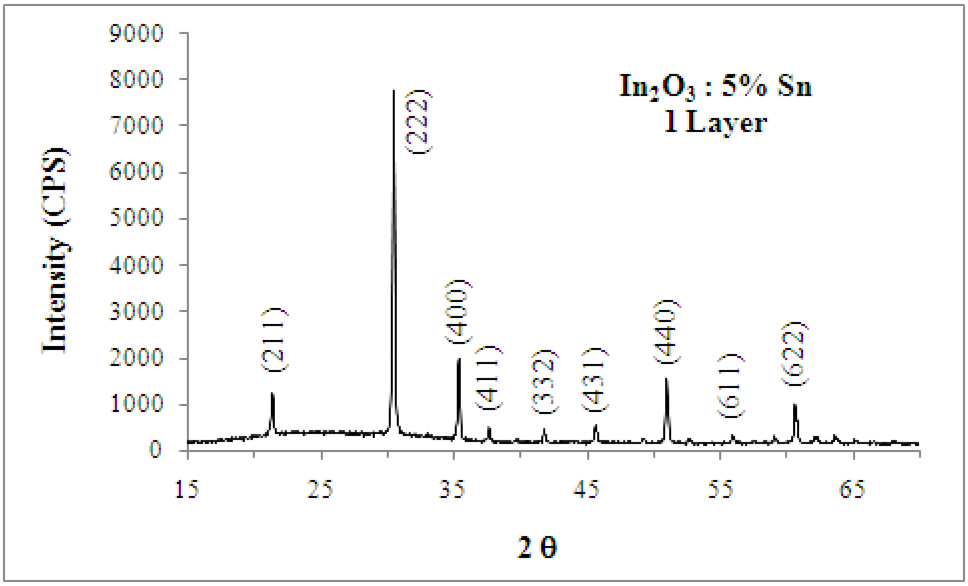
أما الأشكال التالية فهي توضح مخططات انعراج الأشعة السينية على الأفلام المشوبة بالتراكيز المذكورة أعلاه والمكونة من طبقة واحدة:



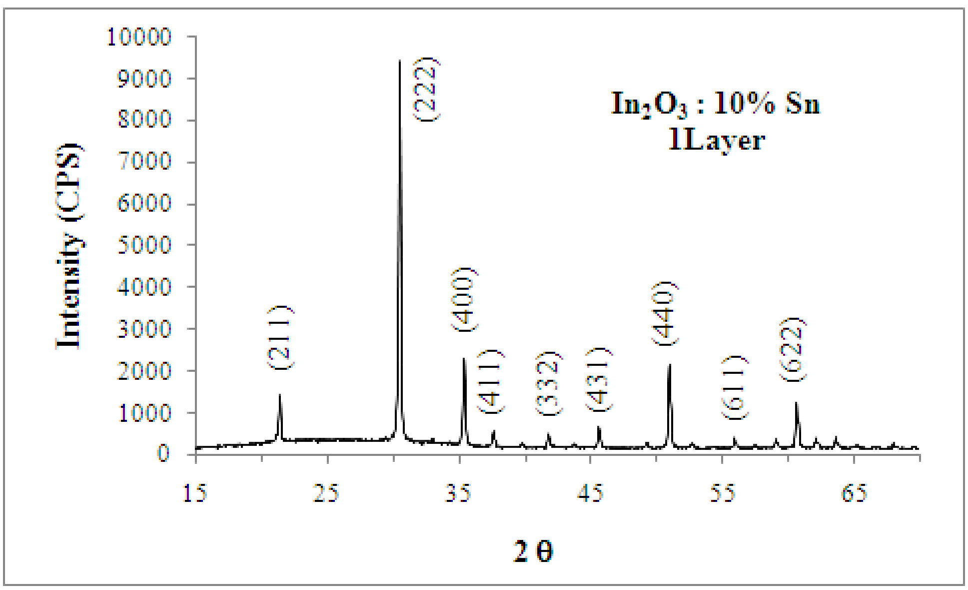
الشكل (4-2) طيف XRD لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 1% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^{o}C$ لمدة ساعة كاملة.



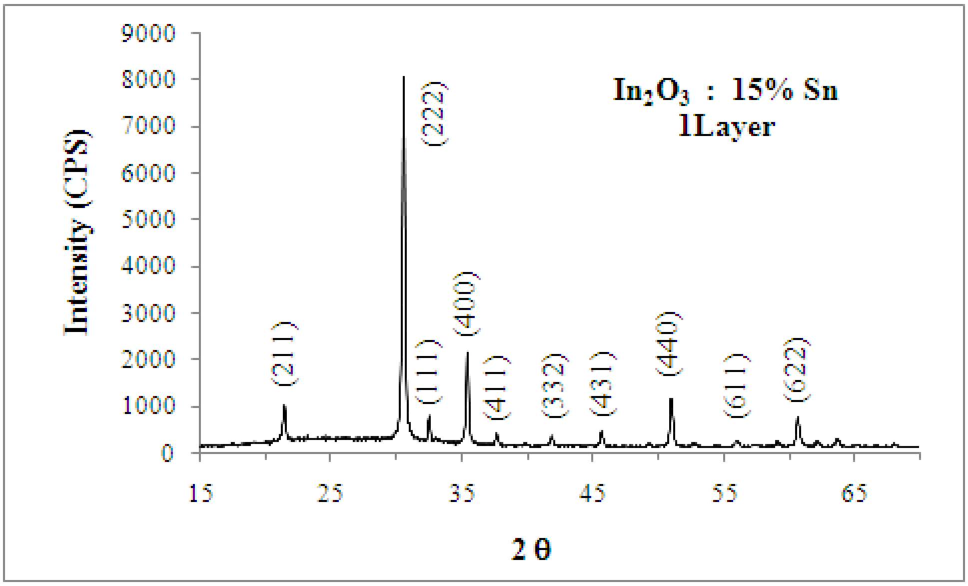
الشكل (4-3) طيف XRD لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 3% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^{o}C$ لمدة ساعة كاملة.



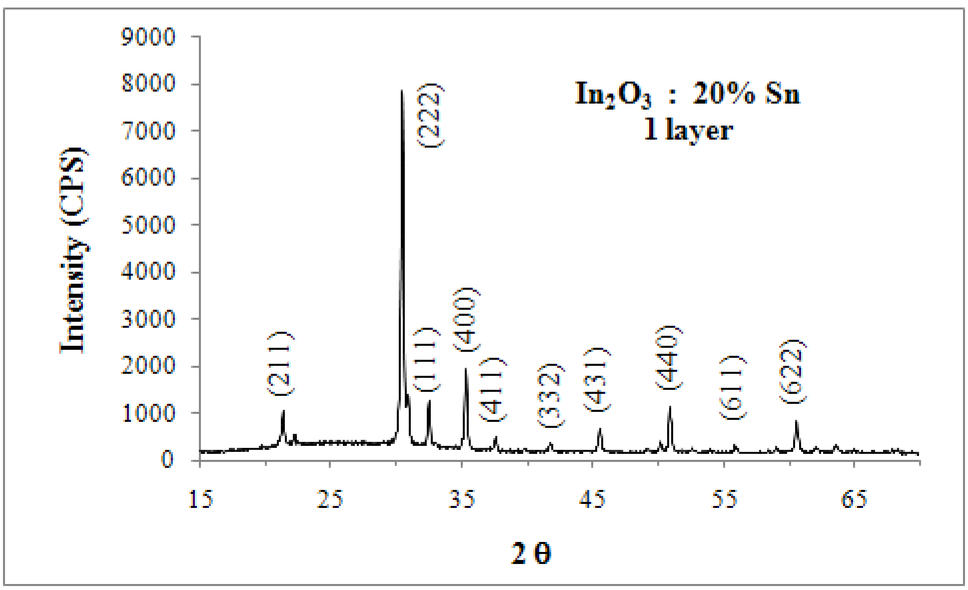
الشكل (4-4) طيف XRD لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 5% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.



الشكل (4-5) طيف XRD لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 10% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.



الشكل (4-6) طيف XRD لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 15% المعالج حرارياً عند الدرجة 500 ^oC لمدة ساعة كاملة.



الشكل (4-7) طيف XRD لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 20% المعالج حرارياً عند الدرجة 500 ^oC لمدة ساعة كاملة.

يتضح من الأشكال (4-2)، (4-3)، (4-4)، (4-5) ظهور القمم المميزة ت في جوار الزاوية (2θ=30.5) توافق الانعراج عن المستويات البلورية (222) التي تدل على تشكل أفلام ITO ولم يلاحظ أي قمة موافقة لتشكل أكسيد القصدير أو القصديري، وهذا يعني أن الذرات الشـــائبة قد توزعت بشـــكل جيد ضمن البنية البلورية لأكسيد الإنديوم [19]. أما في الشكلين (4-6) و (4-7) يلاحظ ظهور قمة عند الزاوية (2θ= 32.5) موافقة لتشكل أكسيد القصديري وفق المستوي (111) إضافة إلى القمة المذكورة أعلاه [12].

من خلال مقارنة نتائج XRD مع القيم المرجعية JSPDS نجد أن الأفلام متعددة التبلور وأن التوجه البلوري المفضل هو [222] الموافق للتبلور وفق النمط المثالي للشكبة المكعبة bixbyite-type لأكسيد الانديوم المشوب بالقصدير [4,27].

كما يلاحظ أن شدات القمم المميزة للأفلام المشوبة تزداد بازدياد تركيز الشائبة حتى القيمة 10% طالما أن الذرات الشائبة تلعب دور المانحات ثم تتناقص بازدياد تركيز الشائبة. ويفسر ذلك بأنه عندما يبلغ تركيز الشائبة قيمة أكبر من حد معين وفي دراستنا هنا يساوي 10% يؤدي ذلك إلى عدم استبدال كل شوارد القصدير ببعض شوارد الإنديوم، وشوارد القصدير التي لم تحتل مواقع بعض شوارد الإنديوم لا تسلك سلوك الشائبة المانحة، حيث إن شوارد القصدير تكون قريبة جداً من بعضها بسبب التركيز العالي، وعندما يحدث ذلك تميل إحدى شوارد القصدير المجاورة إلى التحول من شاردة قصدير رباعيâ Sn(IV) إلى شاردة قصديري ثنائية Sn(II)، وبالتالي يحدث ترافق ما بين شاردة القصدير وشاردة القصديري بواسطة قوى كهربائية ساكنة فيتشكل عيب معقد يمتلك شحنة كهربائية تساوي (+3) لا تساهم في الناقلية الكهربائية، مما يؤدي إلى ارتفاع قيمة المقاومة النوعية. كما يمكن تفسير ذلك بتشتت حوامل الشحنة بفعل شوارد القصدير البينية مما ساهم في ازدياد المقاومة النوعية وانخفاض انعكاسية الأفلام للأشعة السينية حسب العلاقة (4-1) [8]:

$$R = 1 - 4(\pi \varepsilon_0 c_0 \rho / \lambda)^{1/2} \qquad (1-4)$$

حيث أن (R) الانعكاسية، (ε_0) سماحية الخلاء، (c_0) سرعة الضوء في الخلاء، (ρ) المقاومة النوعية للأفلام المحضرة.

من المعروف من معادلة شيرر المعطاة بالعلاقة (4-2) أنه كلما كان عرض الخط السيني عند منتصف القيمة العظمى للقمة (FWHM) في مخطط انعراج الأشعة السينية أصغر وكانت القمة أكثر حدة وتمايزاً كان قياس الحبيبات أكبر [20].

$$\tau = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \qquad (2-4)$$

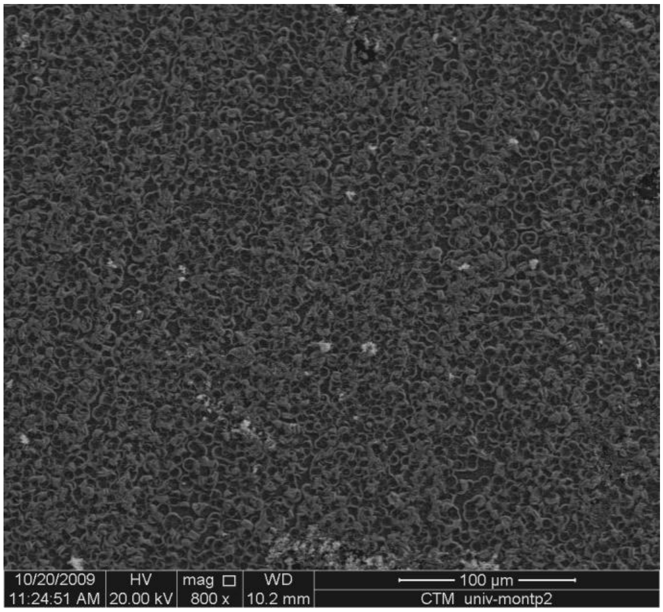
حيث (τ) قياس الحبيبة، (K) عامل الشكل ويساوي 0.9، (λ=0.154 nm) طول موجة الأشعة السينية المستخدمة، (β) عرض الخط السيني عند منتصف الشدة العظمى (FWHM) مقدراً بالراديان، (θ) زاوية براغ. والجدول (4-1) يوضح حساب قياسات الحبيبات للأفلام النقية والمشوبة المكونة من طبقة واحدة بالاعتماد على العلاقة (4-2).

الجدول (4-1) قياسات حبيبات الأفلام النقية والمشوبة المكونة من طبقة واحدة والمعالجة حرارياً بالدرجة 500^oC لمدة ساعة واحدة.

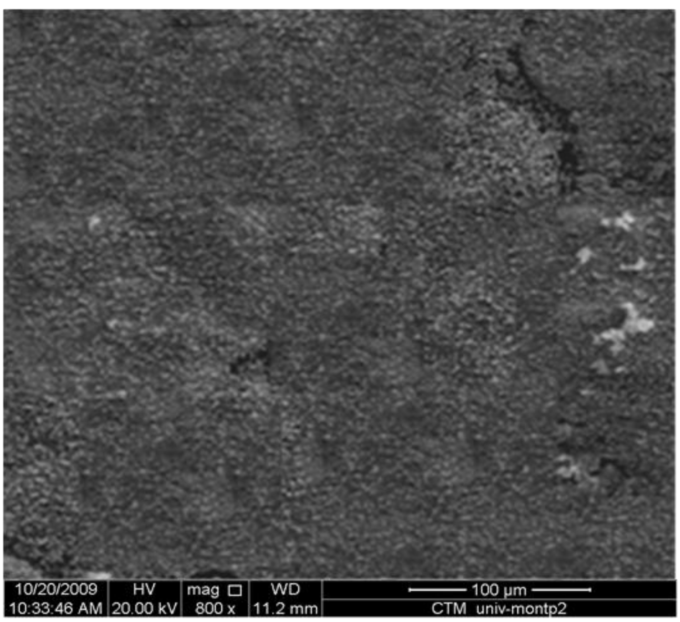
d (A^0)	τ (nm)	θ (deg)	β (rad)	نسبة الإشابة Sn%	نوع الفلم
2.932	34.650	15.225	0.0040	0	In_2O_3
2.932	35.539	15.225	0.0039	1	ITO
2.928	39.600	15.250	0.0035	3	ITO
2.928	40.765	15.250	0.0034	5	ITO
2.923	44.710	15.275	0.0031	10	ITO
2.928	33.805	15.250	0.0041	15	ITO
2.932	33.000	15.225	0.0042	20	ITO

يبين الجدول (4-1) أن قياس حبيبات أفلام أكسيد الإنديوم النقي أصغر من قياسات حبيبات أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير بتراكيز تصل إلى 10%. أما تأثير اختلاف تراكيز الإشابة فيتجلى في ازدياد قياس الحبيبة بازدياد تركيز الشائبة وصولاً إلى التركيز 10%، وبعد ذلك يعود قياس الحبيبة إلى التناقص. كما تم حساب الفاصل بين المستويات d باستخدام قانون براغ في انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية، ووجد أن قيم d تتناقص بشكل طفيف بازدياد تركيز الإشابة حتى 10% ثم يزداد بازدياد تركيز الإشابة [30].

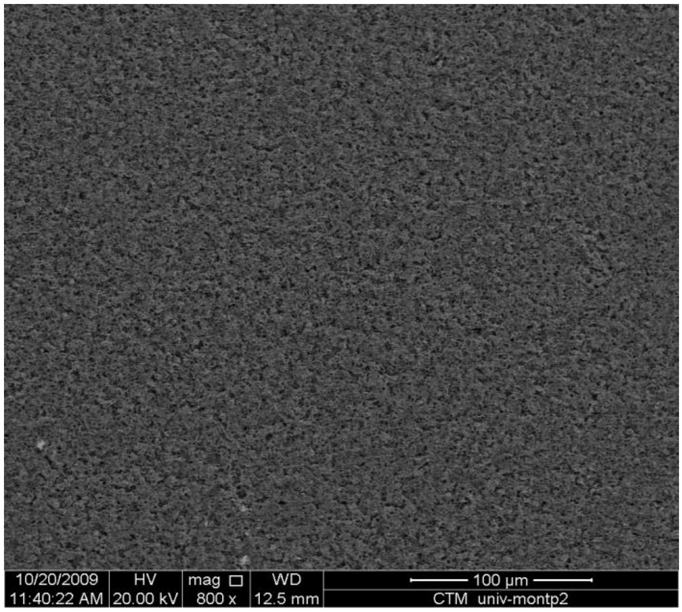
تم استخدام تقانة المجهر الإلكتروني الماسح SEM لدراسة التشكل والتأكد من تأثير ازدياد تركيز الإشابة على قياس الحبيبة، ويمكن رؤية نتائج هذه الدراسة في الأشكال التالية:



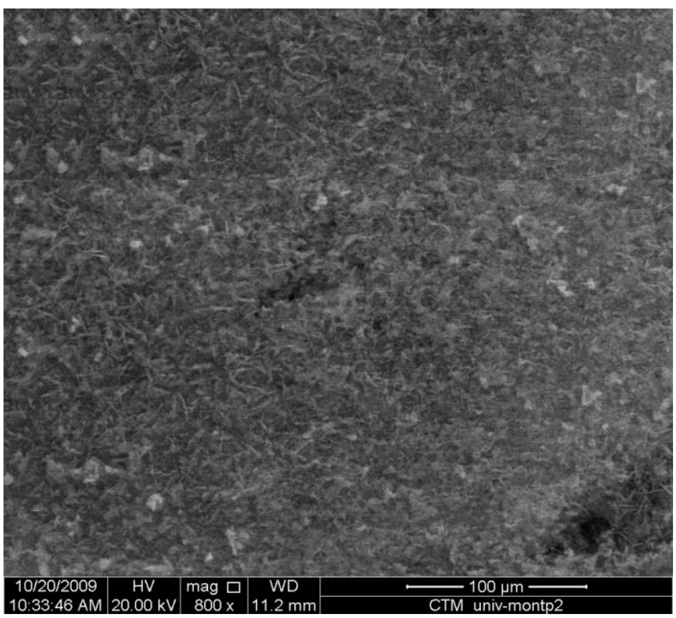
الشكل (4-8) صورة ميكروية وفق تقانة المجهر الالكتروني الماسح SEM لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم النقي In_2O_3 المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة واحدة.



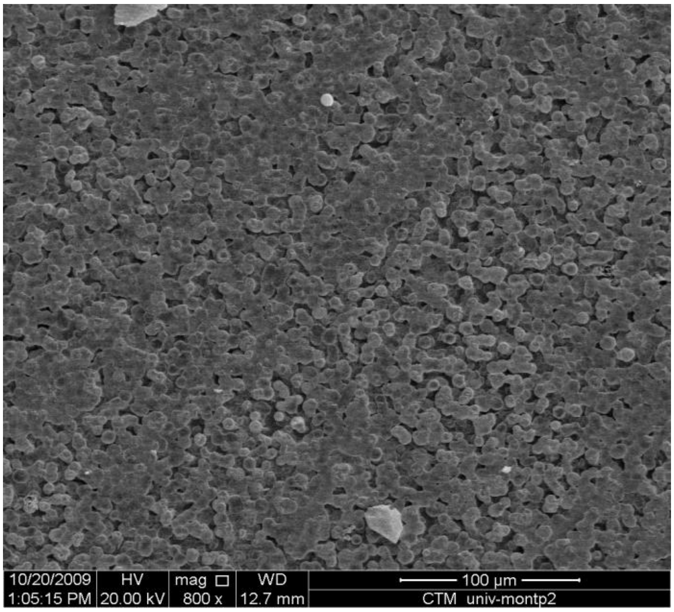
الشكل (4-9) صورة ميكروية وفق تقانة المجهر الالكتروني الماسح SEM لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 1% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.



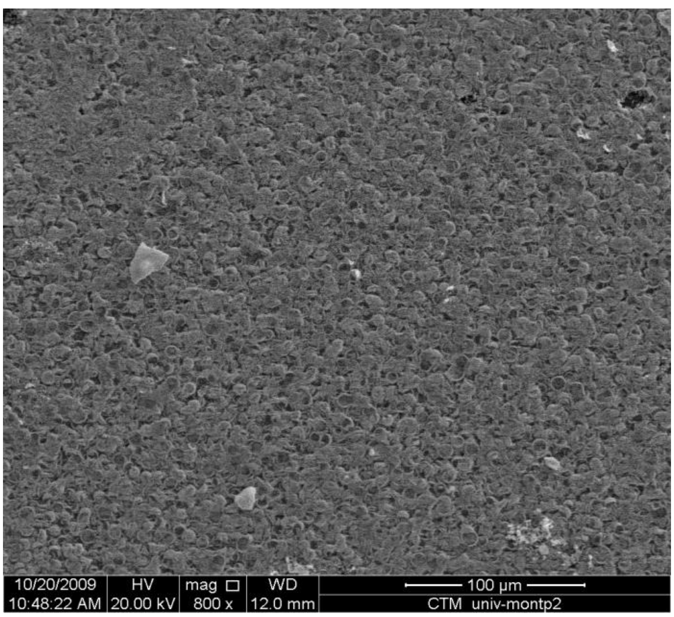
الشكل (4-10) صورة ميكروية وفق تقانة المجهر الالكتروني الماسح SEM لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 3% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.



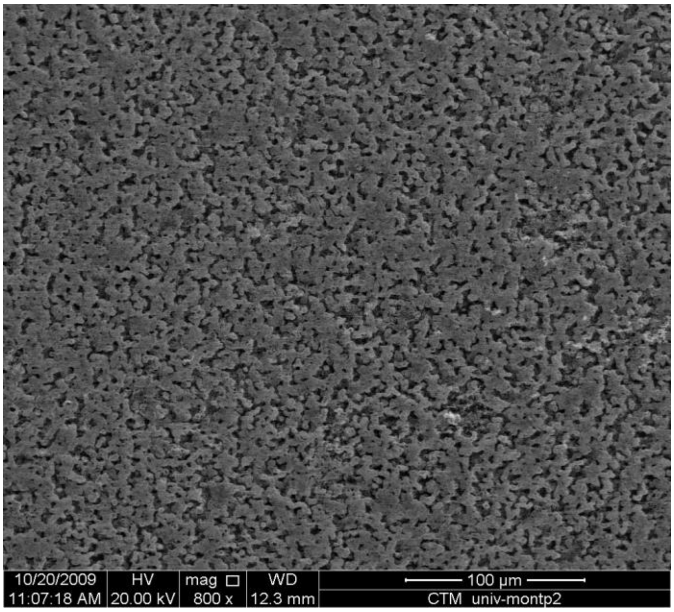
الشكل (4-11) صورة ميكروية وفق تقانة المجهر الالكتروني الماسح SEM لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 5% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.



الشكل (4-12) صورة ميكروية وفق تقانة المجهر الالكتروني الماسح SEM لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 10% المعالج حرارياً عند الدرجة 500 ^{o}C لمدة ساعة كاملة.



الشكل (4-13) صورة ميكروية وفق تقانة المجهر الالكتروني الماسح SEM لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 15% المعالج حرارياً عند الدرجة 500 ^{o}C لمدة ساعة كاملة.



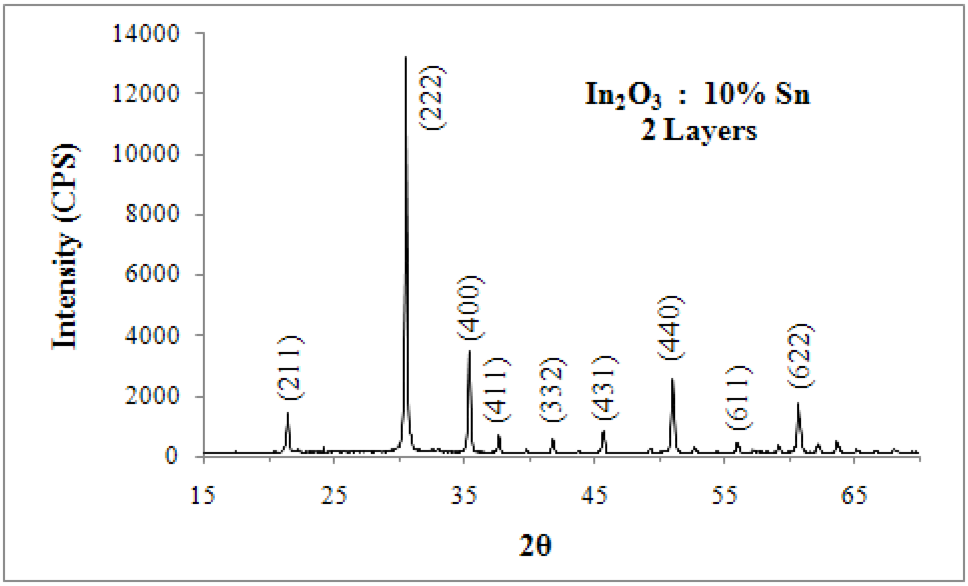
الشكل (4-14) صورة ميكروية وفق تقانة المجهر الالكتروني الماسح SEM لفلم ذي طبقة واحدة من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 20% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.

إن الأشكال السابقة تبين أن جميع الأفلام الرقيقة المحضرة تملك بنية نانوية الأبعاد وذات توزع حبيبي متجانس.

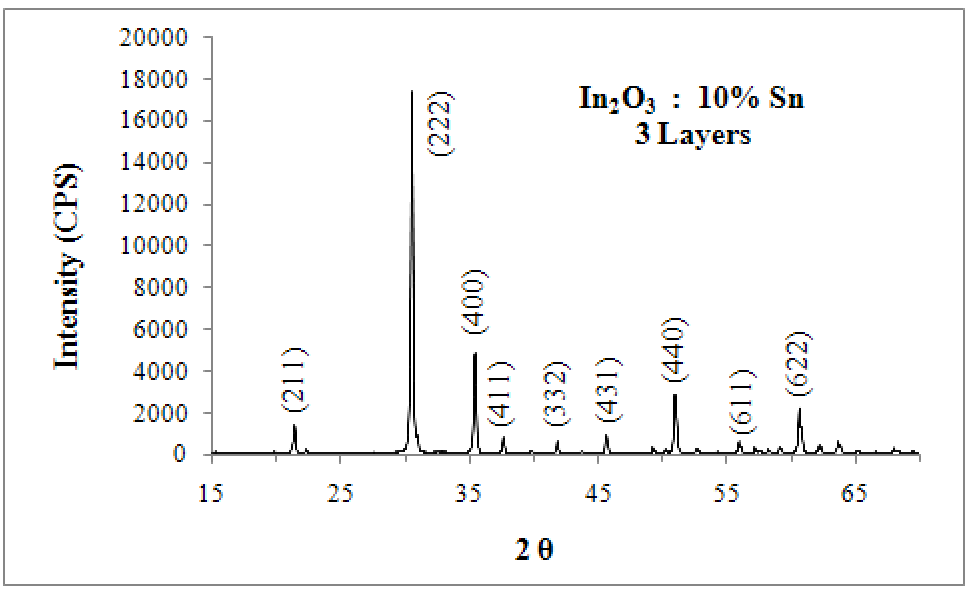
بمقارنة الأشكال من (4-8) وحتى (4-14) نجد أن قياس الحبيبات في الأفلام المشوبة حتى التركيز 10% أكبر منه في الأفلام النقية، ويلاحظ ازدياد قياس الحبيبة بازدياد تركيز الإشابة وصولاً إلى التركيز 10%، بعد ذلك يبدأ قياس الحبيبة بالتناقص، ويتفق ذلك مع النتائج التي حصلنا عليها من مخططات الأشعة السينية والأعمال العلمية [7,18,29] تدعم ذلك.

4-2-2- دراسة تأثير السماكة على البنية وتشكل السطح:

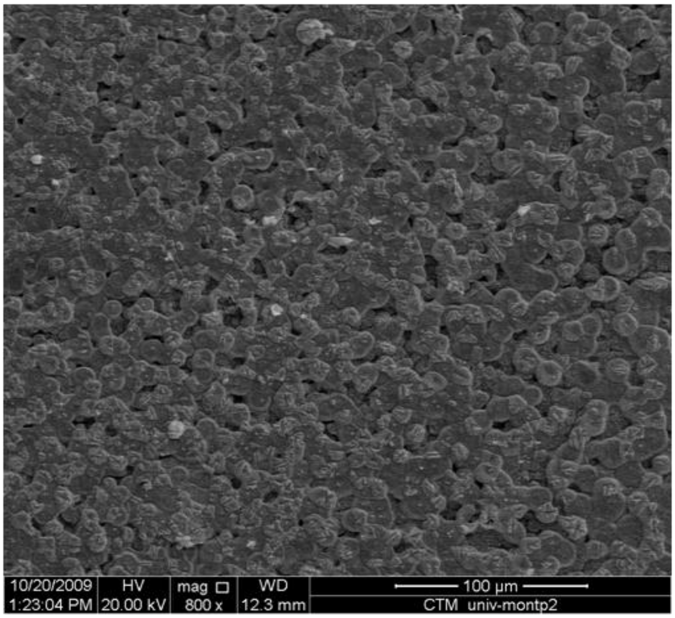
يمكن ملاحظة تأثير عدد الطبقات المرسبة على البنية البلورية من خلال مخططات XRD وصور المجهر الإلكتروني الماسح SEM لفلمين من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير وتركيز الإشابة فيهما يساوي 10% أحدهما ذو طبقتين والآخر ذو ثلاث طبقات في الأشكال الآتية:



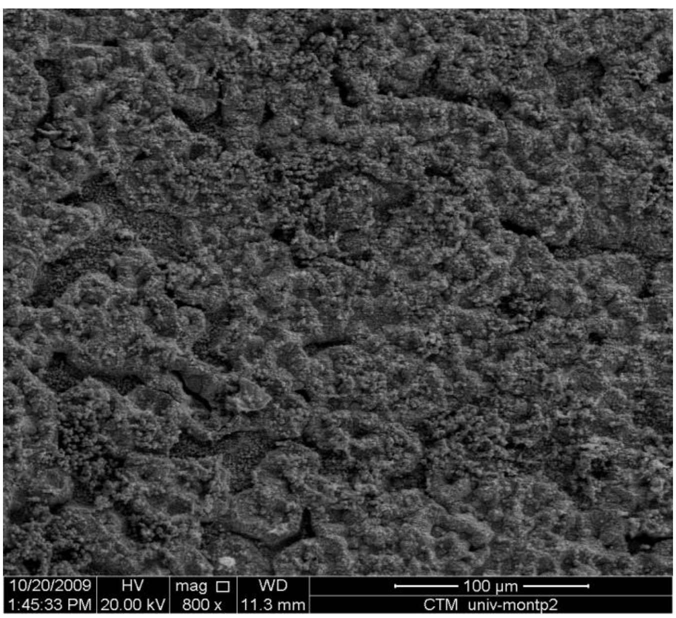
الشكل (4-15) طيف XRD لفلم ذي طبقتين من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 10% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.



الشكل (4-16) طيف XRD لفلم ذي ثلاث طبقات من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 10% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.



الشكل (4-17) صورة ميكروية وفق تقانة المجهر الالكتروني الماسح SEM لفلم ذي طبقتين من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 10% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.



الشكل (4-18) صورة ميكروية وفق تقانة المجهر الالكتروني الماسح SEM لفلم ذي ثلاث طبقات من أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير 10% المعالج حرارياً عند الدرجة $500\ ^oC$ لمدة ساعة كاملة.

بمقارنة مخططي XRD في الشكلين (4-15) و (4-16) مع مخطط XRD في الشكل (4-5) نجد أن القمة المميزة فيهما تظهر في جوار الزاوية ($2\theta=30.5$) الموافقة للمستويات البلورية (222) مما يدل على تشكل أفلام ITO، كما أننا نجد أن القمة تزداد حدة بازدياد عدد الطبقات المكونة للفلم مما يدل على تحسن التوجه البلوري وكذلك إلى ازدياد قياس الحبيبة كما هو موضح في الشكلين (4-17) و (4-18).

4-3- الدراسة الضوئية:

سنقوم في هذا القسم بعرض نتائج الدراسة الضوئية التي تمت على أفلام أكسيد الإنديوم النقي وأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير بالتراكيز:
(1% - 3% - 5% - 10% - 15% - 20%) التي تم تحضيرها بتقانة الـــ Sol-Gel بطريقة التغطية بالتدفق، حيث تم قياس سماكة العينات باستخدام الإليبسومتر عندما كانت السماكات صغيرة نسبياً والبروفيلومتر عندما كانت السماكات كبيرة نسبياً وذلك في معهد الإلكترونيات الجنوبي IES في جامعة مونبلييه الثانية في فرنسا، لاعتمادها في حساب الخصائص الضوئية، والجدول (4-2) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها:

الجدول (4-2) قيم سماكات أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير المقاسة باستخدام الإليبسومتر والبروفيلومتر في جامعة مونبلييه الثانية في فرنسا.

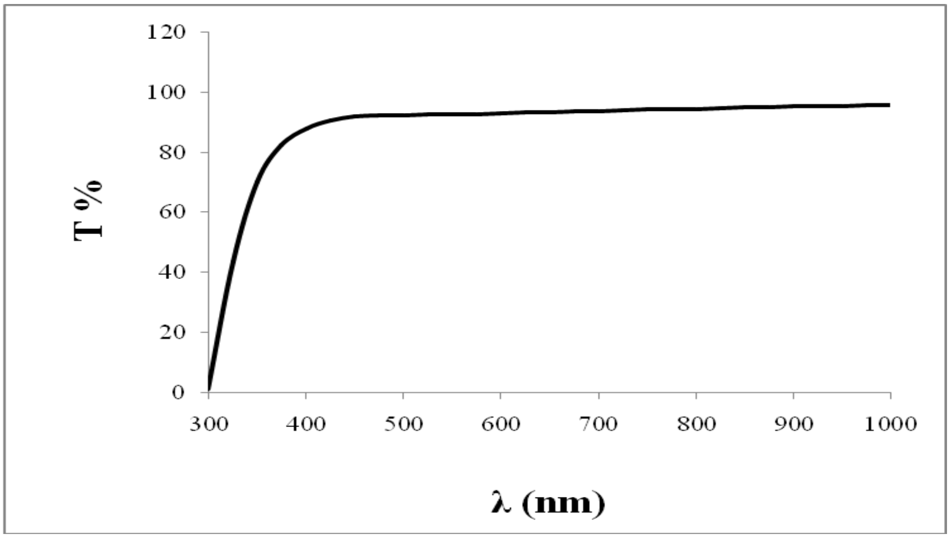
نوع الفلم	عدد الطبقات	تركيز الإشابة Sn%	شروط التحضير		الجهاز المستخدم لقياس السماكة	السماكة الوسطية (nm)
			المعالجة الحرارية	المدة		
In_2O_3	طبقة واحدة	0	500 ^oC	ساعة	إليبسومتر	73.24
ITO	طبقة واحدة	1	500 ^oC	ساعة	إليبسومتر	71.76
ITO	طبقة واحدة	3	500 ^oC	ساعة	إليبسومتر	71.50
ITO	طبقة واحدة	5	500 ^oC	ساعة	إليبسومتر	70.94
ITO	طبقة واحدة	10	500 ^oC	ساعة	إليبسومتر	70.00
ITO	طبقة واحدة	15	500 ^oC	ساعة	إليبسومتر	72.00
ITO	طبقة واحدة	20	500 ^oC	ساعة	إليبسومتر	72.00
ITO	طبقتان	10	500 ^oC	ساعة	بروفيلومتر	4900.00
ITO	ثلاث طبقات	10	500 ^oC	ساعة	بروفيلومتر	5990.00

4-3-1- الدراسة الضوئية لأفلام أكسيد الإنديوم النقي:

❖ طيف النفوذية: تمت دراسة طيف النفوذية لفلم رقيق من أكسيد الإنديوم النقي والنتائج موضحة في الجدول (4-3):

الجدول (4-3) تغيرات قيم النفوذية لفلم رقيق من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طول الموجة.

λ (nm)	T %
1000	95.625
975	95.578
950	95.436
925	95.316
900	95.248
875	95.104
850	94.993
825	94.736
800	94.499
775	94.351
750	94.212
725	94.027
700	93.842
675	93.615
650	93.497
625	93.311
600	93.096
575	92.814
550	92.675
525	92.513
500	92.388
475	92.203
450	91.864
425	90.527
400	88.002
375	82.349
350	70.296
325	43.651
300	1.012



الشكل (4-19) تغيرات قيم طيف النفوذية لفلم من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طول الموجة.

تم رسم طيف النفوذية بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-19). يلاحظ ازدياد قيم النفوذية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم النفوذية بين (94.5% - 70.3%) في مجال الطيف المرئي.

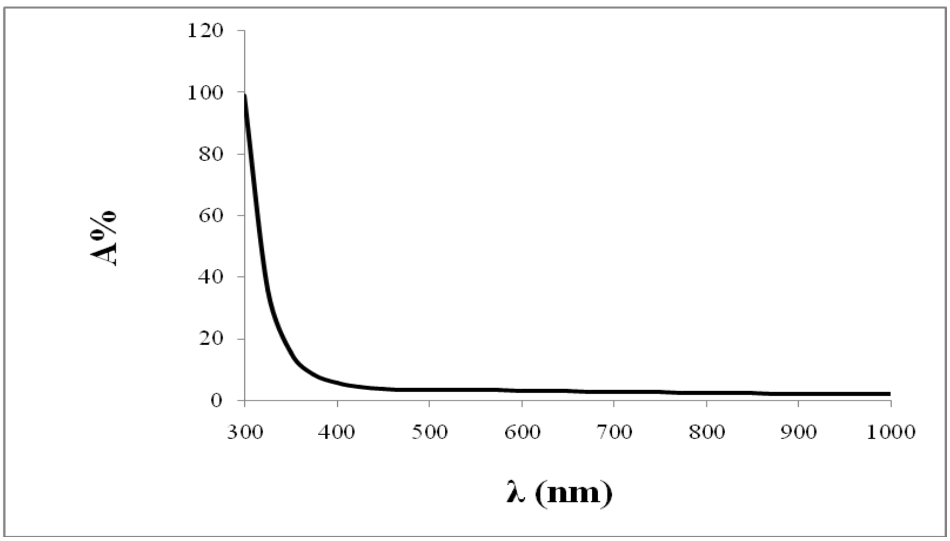
❖ طيف الامتصاصية: تم حساب قيم الامتصاصية لفلم أكسيد الإنديوم النقي وفق العلاقة (2-7) والنتائج مبينة في الجدول (4-4):

الجدول (4-4) تغيرات قيم الامتصاصية لفلم رقيق من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طول الموجة.

λ (nm)	A %
1000	1.94286
975	1.96421
950	2.02878
925	2.08342
900	2.11441
875	2.18012
850	2.23084
825	2.34850
800	2.45728
775	2.52535
750	2.58938
725	2.67474

700	2.76027
675	2.86546
650	2.92023
625	3.00672
600	3.10690
575	3.23865
550	3.30374
525	3.37972
500	3.43844
475	3.52549
450	3.68546
425	4.32219
400	5.55075
375	8.43417
350	15.30690
325	36.00060
300	98.94300

تم رسم طيف الامتصاصية بدلالة طول الموجة. يلاحظ تناقص قيم الامتصاصية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الامتصاصية بين (15.31% - 2.46%) في مجال الطيف المرئي، والطيف موضح في الشكل (4-20):

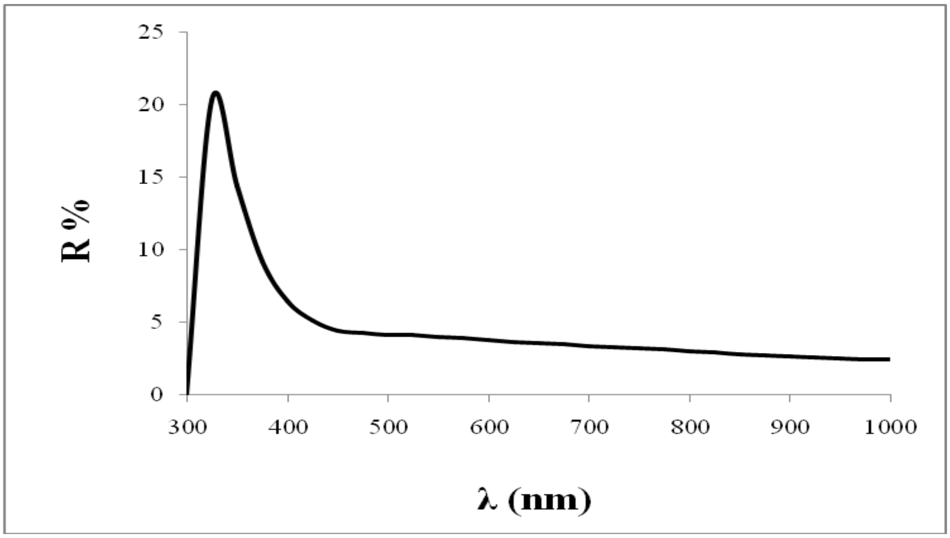


الشكل (4-20) تغيرات قيم طيف الامتصاصية لفلم من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طول الموجة.

❖ طيف الانعكاسية: تم حساب قيم الانعكاسية لفلم أكسيد الإنديوم النقي بالاستعانة بالعلاقة (2-9) وتم إدراج النتائج في الجدول (4-5):

الجدول (4-5) تغيرات قيم الانعكاسية لفلم رقيق من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طول الموجة.

λ (nm)	R %
1000	2.43214
975	2.45779
950	2.53522
925	2.60058
900	2.63759
875	2.71588
850	2.77616
825	2.91550
800	3.04372
775	3.12365
750	3.19862
725	3.29826
700	3.39773
675	3.51954
650	3.58277
625	3.68228
600	3.79710
575	3.94735
550	4.02126
525	4.10728
500	4.17356
475	4.27151
450	4.45054
425	5.15081
400	6.44725
375	9.21683
350	14.39710
325	20.34840
300	0.04500



الشكل (4-21) تغيرات قيم طيف الانعكاسية لفلم من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طول الموجة.

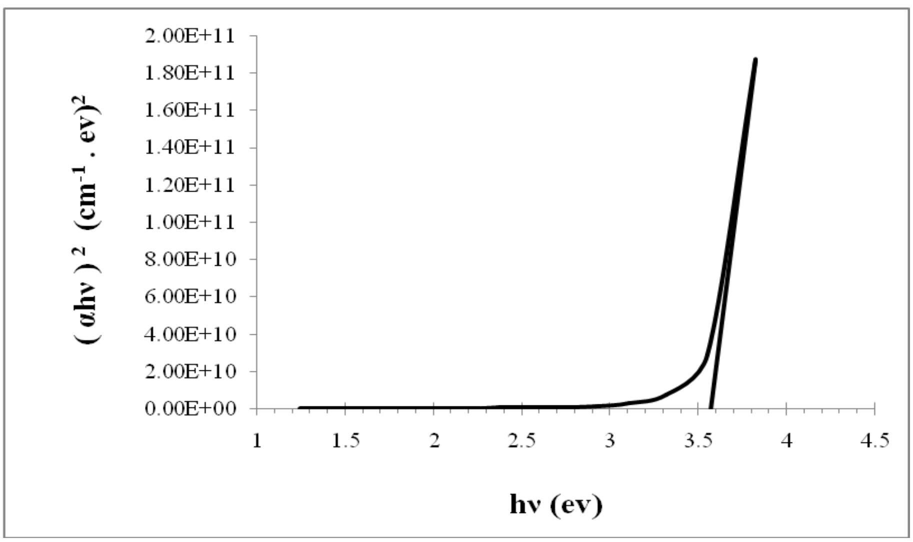
تم رسم طيف الانعكاسية بدلالة طول الموجة حيث يلاحظ تناقص قيم الانعكاسية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الانعكاسية بين (3.04% - 14.40%) في مجال الطيف المرئي، والطيف موضح في الشكل (4-21).

❖ حساب عرض المجال المحظور: هناك احتمالات عدة لانتقال الإلكترونات نتيجة لامتصاص طاقة الفوتونات الواردة إلى نصف الناقل، لذلك تم حساب المجال المحظور لكل منها بالاعتماد على العلاقات (2-18)، (2-19)، (2-20)، (2-21). الجدول (4-6) يوضح هذه النتائج:

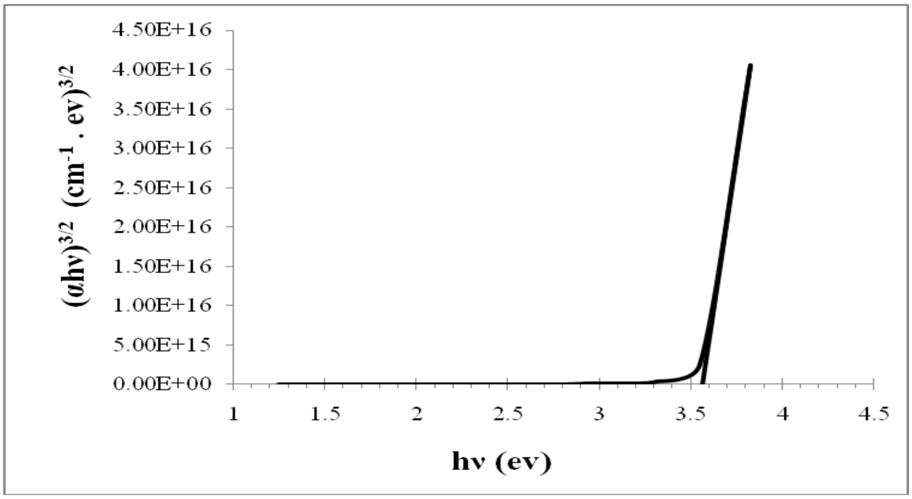
الجدول (4-6) قيم انتقالات الإلكترونات لفلم رقيق من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طاقة الفوتونات الواردة

hν (ev)	α (cm^{-1})	$(\alpha h\nu)^2$ $(cm^{-1}.ev)^2$	$(\alpha h\nu)^{3/2}$ $(cm^{-1}.ev)^{3/2}$	$(\alpha h\nu)^{1/2}$ $(cm^{-1}.ev)^{1/2}$	$(\alpha h\nu)^{1/3}$ $(cm^{-1}.ev)^{1/3}$
1.24313	6108.12	5.77E+07	2.19E+11	3.80E+03	2.53E+03
1.27500	6175.25	6.20E+07	2.44E+11	3.94E+03	2.62E+03
1.30855	6378.25	6.97E+07	2.91E+11	4.17E+03	2.78E+03
1.34392	6550.04	7.75E+07	3.41E+11	4.40E+03	2.93E+03
1.38125	6647.48	8.43E+07	3.87E+11	4.59E+03	3.06E+03
1.42071	6854.06	9.48E+07	4.62E+11	4.87E+03	3.25E+03
1.46250	7013.51	1.05E+08	5.40E+11	5.13E+03	3.42E+03
1.50682	7383.41	1.24E+08	6.89E+11	5.56E+03	3.71E+03

1.55391	7725.41	1.44E+08	8.65E+11	6.00E+03	4.00E+03
1.60403	7939.42	1.62E+08	1.03E+12	6.37E+03	4.25E+03
1.65750	8140.72	1.82E+08	1.23E+12	6.75E+03	4.50E+03
1.71466	8409.09	2.08E+08	1.50E+12	7.21E+03	4.81E+03
1.77589	8678.00	2.38E+08	1.83E+12	7.71E+03	5.14E+03
1.84167	9008.68	2.75E+08	2.28E+12	8.30E+03	5.53E+03
1.91250	9180.89	3.08E+08	2.71E+12	8.78E+03	5.85E+03
1.98900	9452.78	3.53E+08	3.32E+12	9.40E+03	6.27E+03
2.07188	9767.75	4.10E+08	4.14E+12	1.01E+04	6.75E+03
2.16196	10182.00	4.85E+08	5.33E+12	1.10E+04	7.34E+03
2.26023	10386.60	5.51E+08	6.47E+12	1.17E+04	7.83E+03
2.36786	10625.50	6.33E+08	7.96E+12	1.26E+04	8.39E+03
2.48625	10810.10	7.22E+08	9.71E+12	1.34E+04	8.96E+03
2.61711	11083.80	8.41E+08	1.22E+13	1.45E+04	9.67E+03
2.76250	11586.70	1.02E+09	1.64E+13	1.60E+04	1.07E+04
2.92500	13588.50	1.58E+09	3.14E+13	1.99E+04	1.32E+04
3.10781	17450.90	2.94E+09	7.98E+13	2.71E+04	1.81E+04
3.31500	26516.10	7.73E+09	3.40E+14	4.40E+04	2.93E+04
3.55179	48123.30	2.92E+10	2.50E+15	8.55E+04	5.70E+04
3.82500	113182.0	1.87E+11	4.06E+16	2.16E+05	1.44E+05



الشكل (4-22) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة المسموحة لفلم من أكسيد الإنديوم النقي

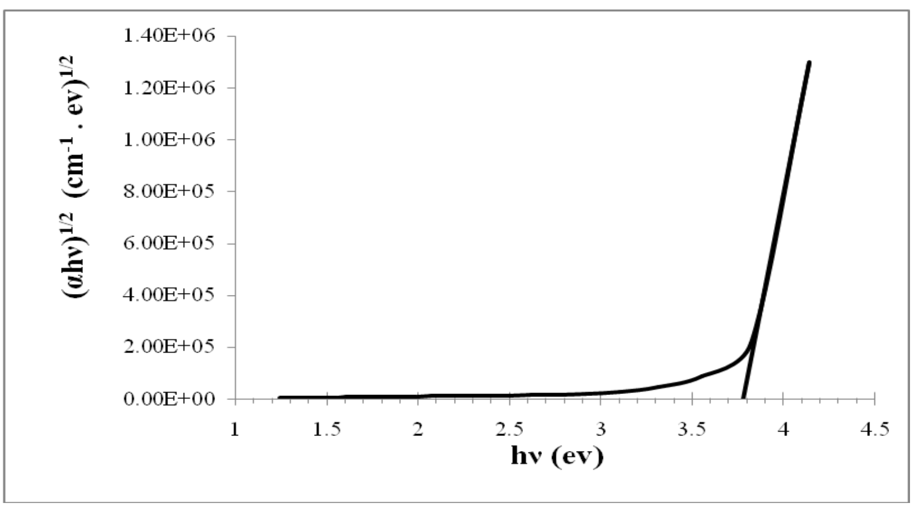


الشكل (4-23) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة لفلم من أكسيد الإنديوم النقي.

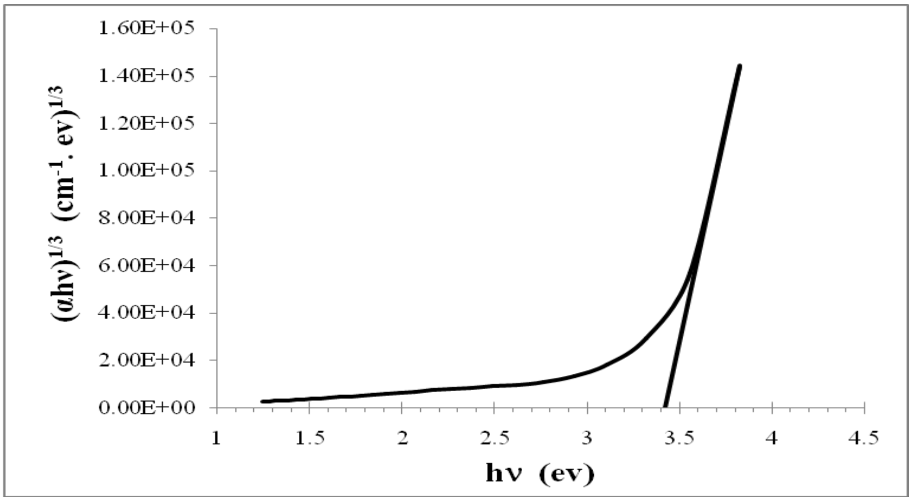
يلاحظ من الشكل (4-22) أن عرض المجال المحظور لفلم من أكسيد الإنديوم النقي في الانتقالات المباشرة المسموحة هو 3.57 ev وهي قيمة قابلة للمقارنة مع القيم العالمية التي بلغت 3.62 ev [25,36].

كما تم حساب عرض المجال المحظور للانتقالات المباشرة الممنوعة في هذا النوع من الأفلام والشكل (4-23) يبين ذلك. إن عرض المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة هو 3.56 ev .

أما عرض المجال المحظور للانتقالات غير المباشرة المسموحة فتم حسابه كما هو موضح بالشكل (4-24)، حيث يلاحظ أن عرض المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة هو 3.78 ev .



الشكل (4-24) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة لفلم من أكسيد الإنديوم النقي



الشكل (4-25) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة لفلم من أكسيد الإنديوم النقي

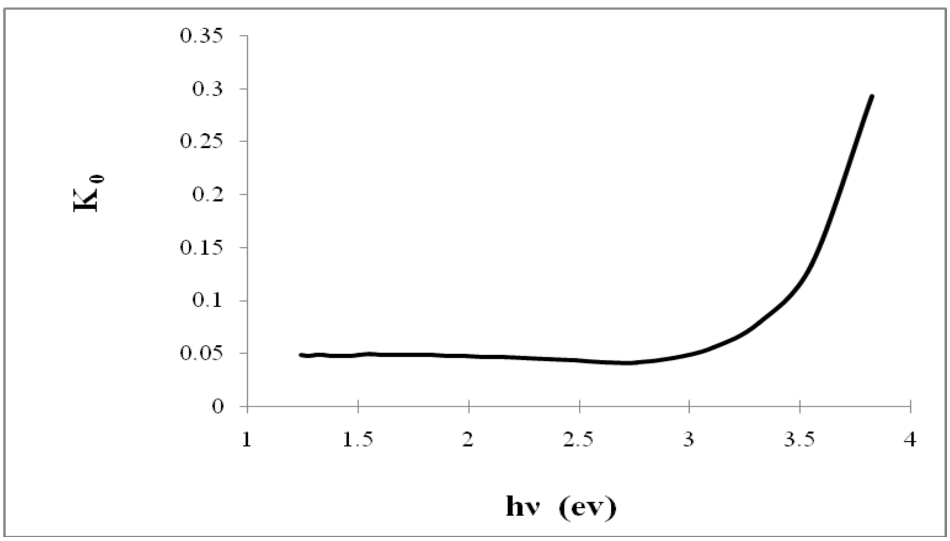
يبين الشكل (4-25) أن عرض المجال المحظور في الانتقالا ت غير المباشرة الممنوعة لفلم من أكسيد الإنديوم النقي هو 3.42 ev .

❖ <u>حساب معامل التخامد:</u> تم حساب معامل التخامد لفلم رقيق من أكسيد الإنديوم النقي باستخدام العلاقة (2-12)، ثم تم رسم العلاقة البيانية لمعامل التخامد بدلالة طاقة الفوتون hv كما في الشكل (4-26)، فكانت النتيجة على النحو الآتي:

الجدول (4-7) تغيرات قيم معامل التخامد لفلم رقيق من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طاقة الفوتون.

hν (ev)	K_0
1.24313	0.04861
1.27500	0.04791
1.30855	0.04822
1.34392	0.04821
1.38125	0.04761
1.42071	0.04772
1.46250	0.04744
1.50682	0.04847
1.55391	0.04918
1.60403	0.04896
1.65750	0.04859
1.71466	0.04852
1.77589	0.04834

0.04839	1.84167
0.04749	1.91250
0.04701	1.98900
0.04664	2.07188
0.04659	2.16196
0.04546	2.26023
0.04439	2.36786
0.04301	2.48625
0.04190	2.61711
0.04149	2.76250
0.04596	2.92500
0.05555	3.10781
0.07913	3.31500
0.13403	3.55179
0.29272	3.82500



الشكل (4-26) تغيرات قيم معامل التخامد لفلم من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طاقة الفوتون.

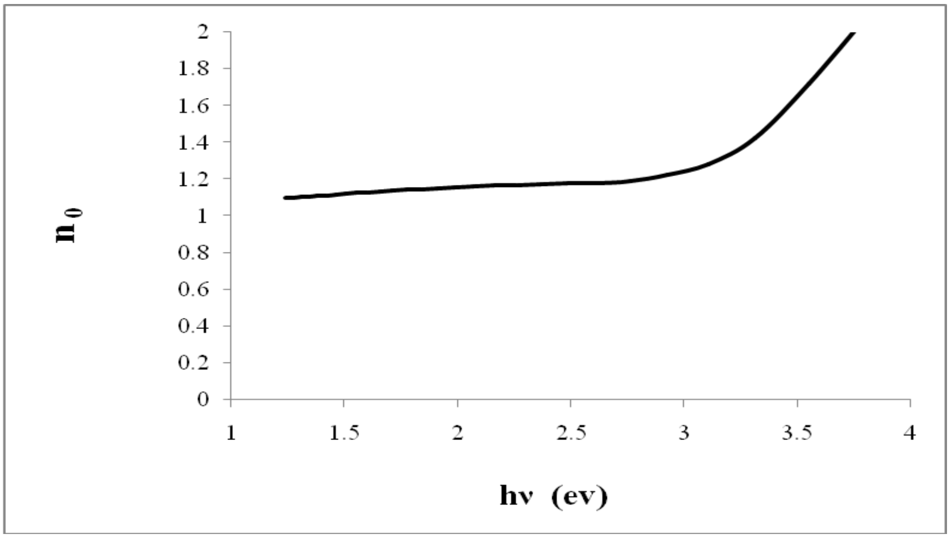
يلاحظ من طيف معامل التخامد أن أعلى قيمة امتصاص للفوتونات كانت قرب عرض المجال المحظور مما يدل على أن كافة الإلكترونات تمتص الطاقة الموافقة لعرض المجال المحظور.

❖ <u>حساب قرينة الانكسار:</u> تم حساب قرينة الانكسار لفلم أكسيد الإنديوم النقي وفق العلاقة (2-11) ثم تم رسم العلاقة البيانية لقرينة الانكسار بدلالة طاقة الفوتون، فكانت النتائج كما هو موضح في الجدول (4-8) والشكل (4-27):

الجدول (4-8) تغيرات قيم قرينة الانكسار لفلم رقيق من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طاقة الفوتون.

hν (ev)	n_0
1.34392	1.10706
1.38125	1.10870
1.42071	1.11209
1.46250	1.11472
1.50682	1.12075
1.55391	1.12633
1.60403	1.12986
1.65750	1.13318
1.71466	1.13758
1.77589	1.14200
1.84167	1.14741
1.91250	1.15027
1.98900	1.15474
2.07188	1.15991
2.16196	1.16668
2.26023	1.17007
2.36786	1.17401
2.48625	1.17708
2.61711	1.18159
2.76250	1.18979
2.92500	1.22206
3.10781	1.28362
3.31500	1.42359
3.55179	1.72033
3.82500	2.10956

حيث وجد أن قرينة الانكسار لفلم رقيق من أكسيد الإنديوم النقي تزداد بازدياد طاقة الفوتون، وأنها تتراوح بين 1.72 – 1.13 في مجال الطيف المرئي.



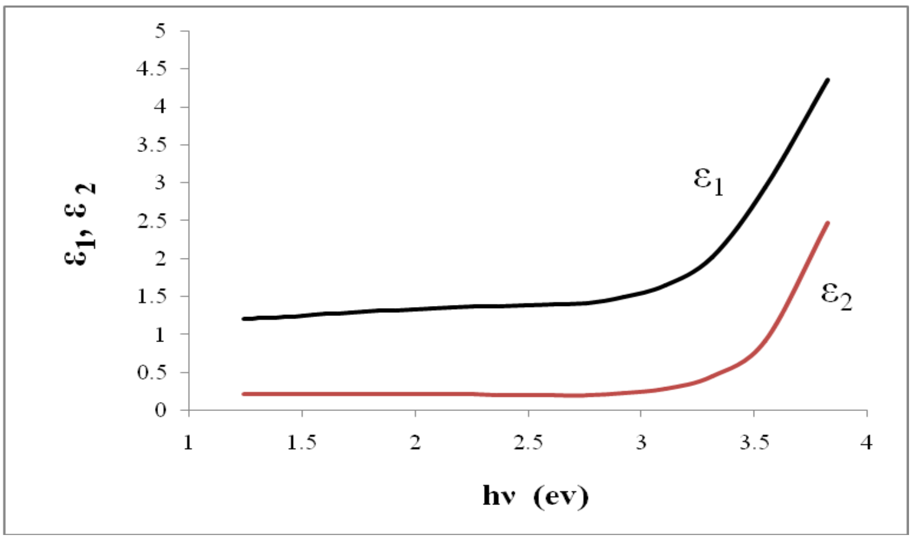
الشكل (4-27) تغيرات قيم قرينة الانكسار لفلم من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طاقة الفوتون.

❖ حساب ثابت العزل الكهربائي: تم حساب ثابت العزل الكهربائي لفلم أكسيد الإنديوم النقي وفق العلاقتين (2-16) و (2-17)، ثم تم رسم العلاقة البيانية لكل من الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي بدلالة طاقة الفوتون، كانت النتائج كما هو موضح في الجدول (4-9) والشكل (4-28):

الجدول (4-9) تغيرات قيم ثابت العزل الكهربائي لفلم رقيق من أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طاقة الفوتون.

hν (ev)	ε_1	ε_2
1.24313	1.20714	0.21383
1.27500	1.20971	0.21099
1.30855	1.21702	0.21298
1.34392	1.22327	0.21350
1.38125	1.22694	0.21114
1.42071	1.23446	0.21230
1.46250	1.24036	0.21153
1.50682	1.25373	0.21730
1.55391	1.26621	0.22158
1.60403	1.27418	0.22129
1.65750	1.28173	0.22023
1.71466	1.29173	0.22076
1.77589	1.30182	0.22082

1.84167	1.31420	0.22209
1.91250	1.32087	0.21850
1.98900	1.33122	0.21716
2.07188	1.34321	0.21638
2.16196	1.35896	0.21742
2.26023	1.36699	0.21276
2.36786	1.37633	0.20846
2.48625	1.38367	0.20251
2.61711	1.39440	0.19801
2.76250	1.41388	0.19747
2.92500	1.49133	0.22465
3.10781	1.64459	0.28521
3.31500	2.02034	0.45058
3.55179	2.94156	0.92232
3.82500	4.36455	2.47002

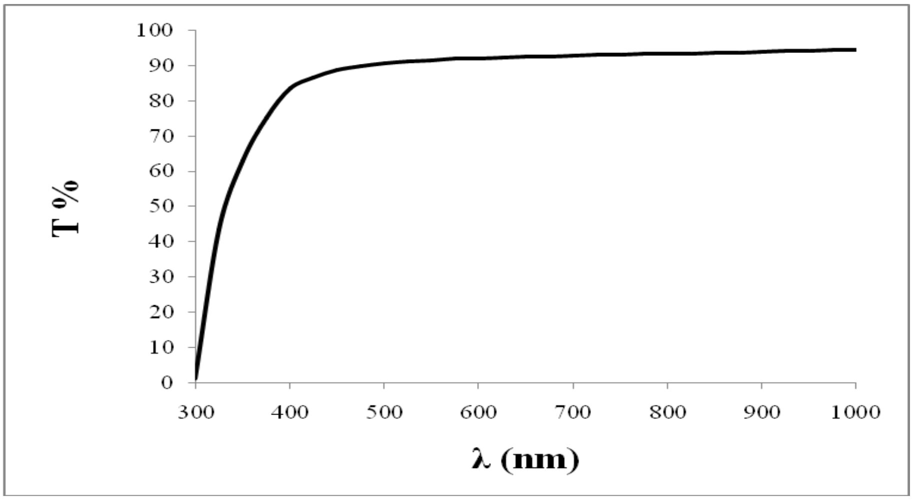


الشكل (4-28) تغيرات قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي لفلم أكسيد الإنديوم النقي بدلالة طاقة الفوتون.

يلاحظ من الشكل (4-28) أن قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي متعلقة بشكل مباشر بقرينة انكسار الفلم الرقيق.

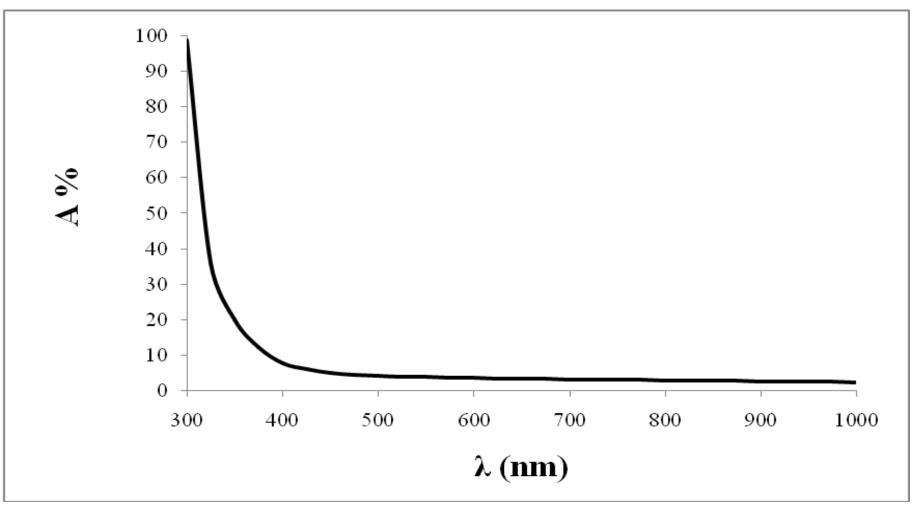
4-3-2- الدراسة الضوئية لأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير (In_2O_3:1% Sn) :

❖ <u>طيف النفوذية:</u> تم رسم طيف النفوذية لفلم رقيق من (In_2O_3:1% Sn) بدلالة طول الموجة، حيث تزداد قيم النفوذيـــة بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم النفوذية بين (93.35% - 62.98%) في مجال الطيف المرئي كما يظهر في الشكل (4-29):



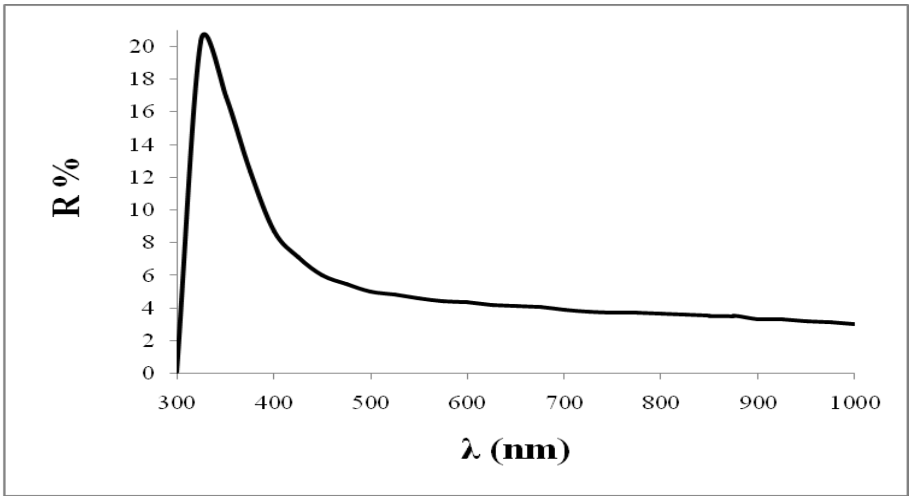
الشكل (4-29) تغيرات قيم طيف النفوذية (In_2O_3:1%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ <u>طيف الامتصاصية:</u> تم حساب قيم الامتصاصية لفلم (In_2O_3:1%Sn) وفق العلاقة (2-7) وتم رسم طيف الامتصاصية بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-30). يلاحظ تناقص قيم الامتصاصية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الامتصاصية بين (20.08% - 2.99%) في مجال الطيف المرئي.



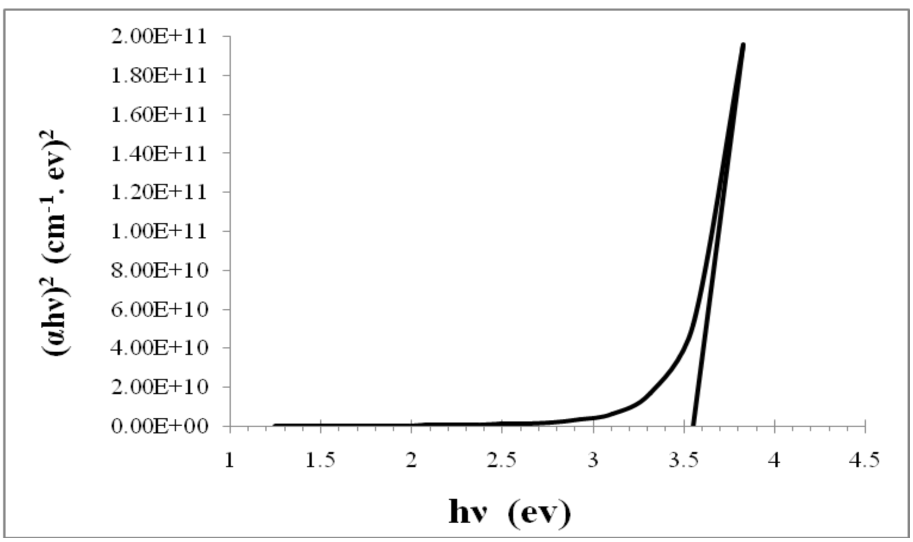
الشكل (4-30) تغيرات قيم طيف الامتصاصية لفلم من (In_2O_3:1%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ طيف الانعكاسية: تم حساب قيم الانعكاسية لفلم (In_2O_3:1%Sn) بالاستعانة بالعلاقة (2-9) وتم رسم الطيف بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-31). يلاحظ تناقص قيم الانعكاسية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الانعكاسية بين (3.66% - 16.94%) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-31) تغيرات قيم طيف الانعكاسية لفلم من (In_2O_3:1%Sn) بدلالة طول الموجة

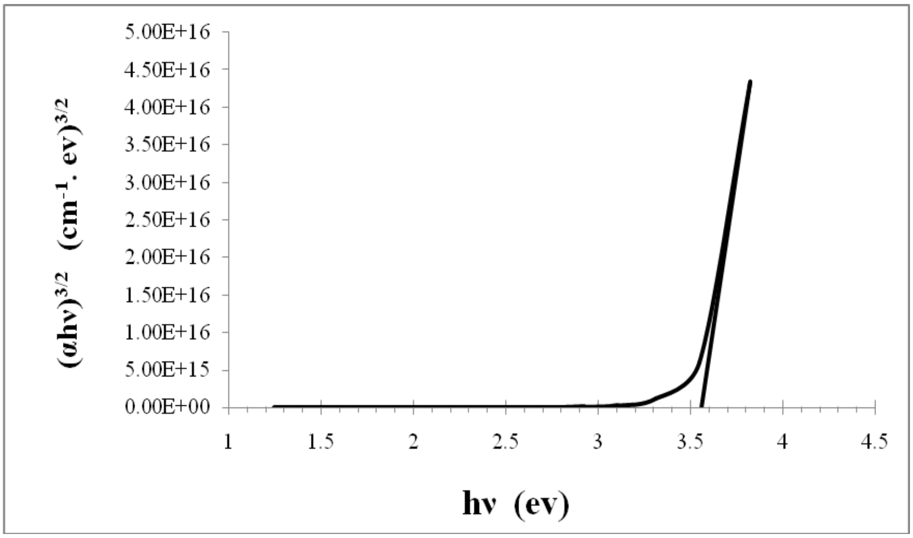
❖ حساب عرض المجال المحظور: هناك عدة احتمالات لانتقال الإلكترونات نتيجة لامتصاص طاقة الفوتونات الواردة إلى نصف الناقل، لذلك تم حساب المجال المحظور لكل منها بالاعتماد على العلاقات (2-18)،(2-19)،(2-20)،(2-21).



الشكل (4-32) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:1%Sn)

يلاحظ من الشكل (4-32) أن عرض المجال المحظور لفلم من (In_2O_3:1%Sn) في الانتقالات المباشرة المسموحة هو 3.55 ev .

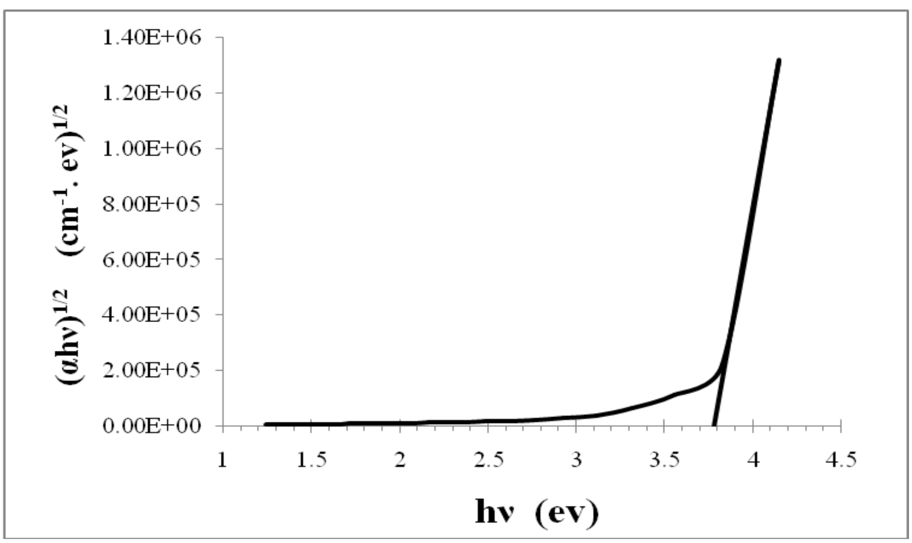
كما تم حساب عرض المجال المحظور للانتقالات المباشرة الممنوعة في هذا النوع من الأفلام والشكل (4-33) يبين ذلك:



الشكل (4-33) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3 :1% Sn)

إن عرض المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة هو 3.56 ev .

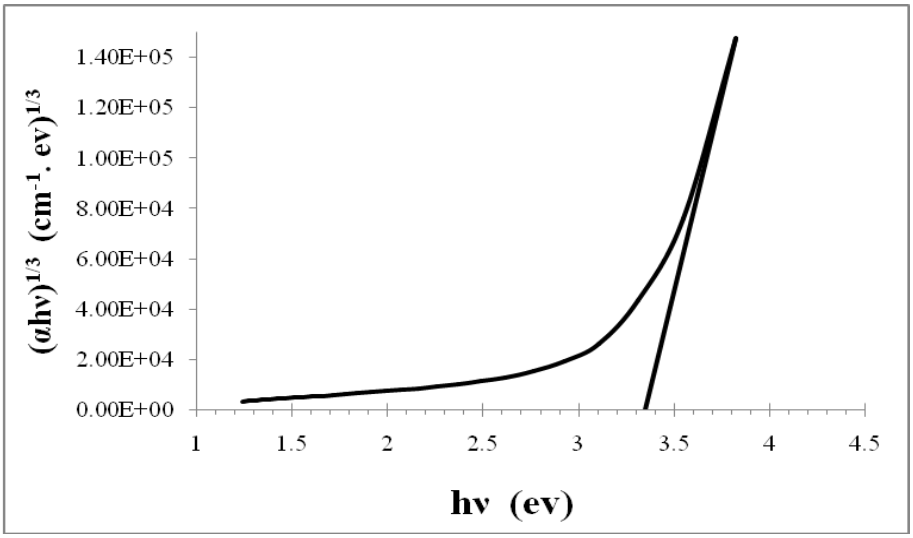
أما عرض المجال المحظور للانتقالات غير المباشرة المسموحة فتم حسابه كما هو موضح بالشكل (4-34):



الشكل (4-34) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:1%Sn)

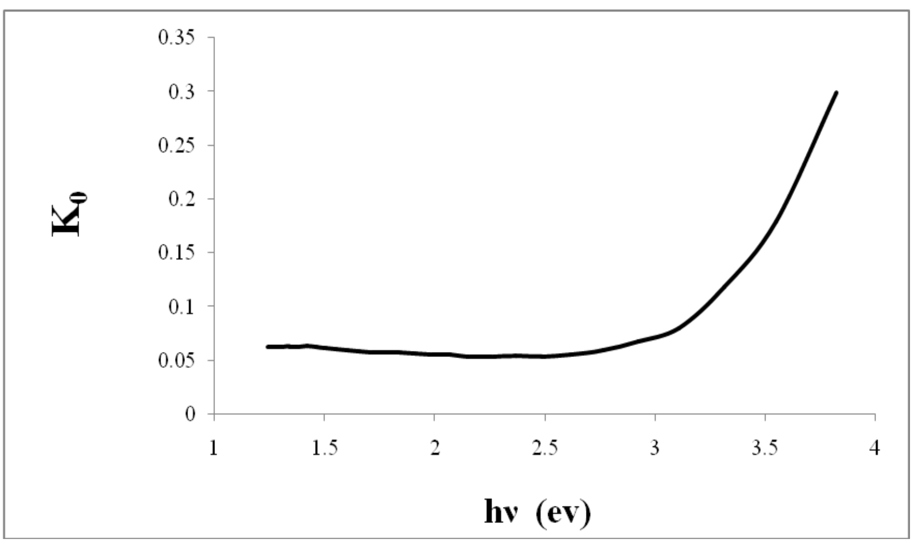
يلاحظ من الشكل (4-34) أن عرض المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة هو 3.78 ev .

يبين الشكل (4-35) أن عرض المجال المحظور في الانتقالا ت غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:1%Sn) هو 3.35 ev .



الشكل (4-35) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:1%Sn)

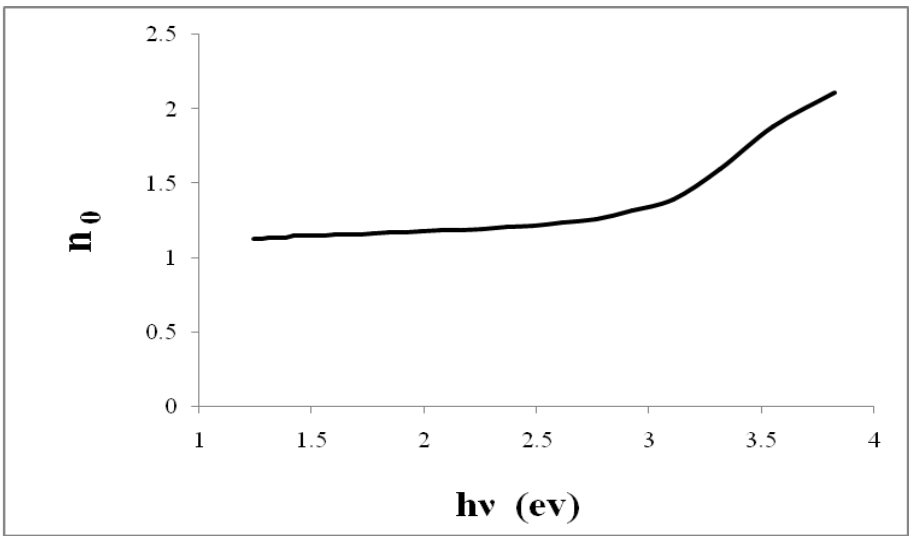
❖ <u>حساب معامل التخامد:</u> تم حساب معامل التخامد لفلم من (In_2O_3:1%Sn) باستخدام العلاقة (2-12)، ثم تم رسم العلاقة البيانية لمعامل التخامد بدلالة طاقة الفوتون hv كما في الشكل (4-36):



الشكل (4-36) تغيرات قيم معامل التخامد لفلم من (In_2O_3:1%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

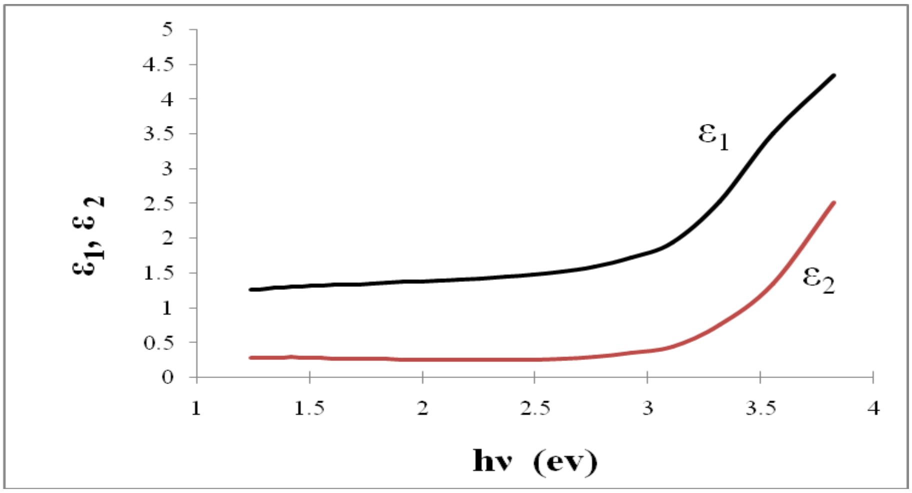
يلاحظ من طيف معامل التخامد أن أعلى قيمة امتصاص للفوتونات كانت قرب عرض المجال المحظور مما يدل على أن كافة الإلكترونات تمتص الطاقة الموافقة لعرض المجال المحظور.

❖ حساب قرينة الانكسار: تم حساب قرينة الانكسار لفلم (In_2O_3:1%Sn) وفق العلاقة (2-11) وتم رسم العلاقة البيانية لقرينة الانكسار بدلالة طاقة الفوتون كما في الشكل (4-37)، حيث وجد أن قرينة الانكسار لفلم رقيق من (In_2O_3:1%Sn) تزداد بازدياد طاقة الفوتون، وأنها تتراوح بين (1.88 – 1.15) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-37) تغيرات قيم قرينة الانكسار لفلم من (In_2O_3:1%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

❖ حساب ثابت العزل الكهربائي: تم حساب ثابت العزل الكهربائي لفلم (In_2O_3:1%Sn) وفق العلاقتين (2-16) و (2-17)، وتم رسم العلاقة البيانية لكل من الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي بدلالة طاقة الفوتون، كما هو موضح في الشكل (4-38):

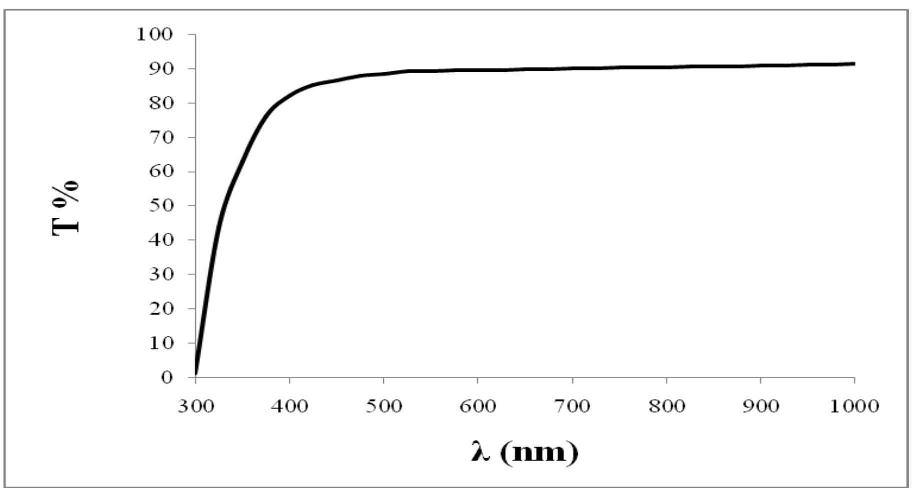


الشكل (4-38) تغيرات قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي لفلم من (In_2O_3:1%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

يلاحظ من الشكل (4-38) أن قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي متعلقة بشكل مباشر بقرينة انكسار الفلم الرقيق.

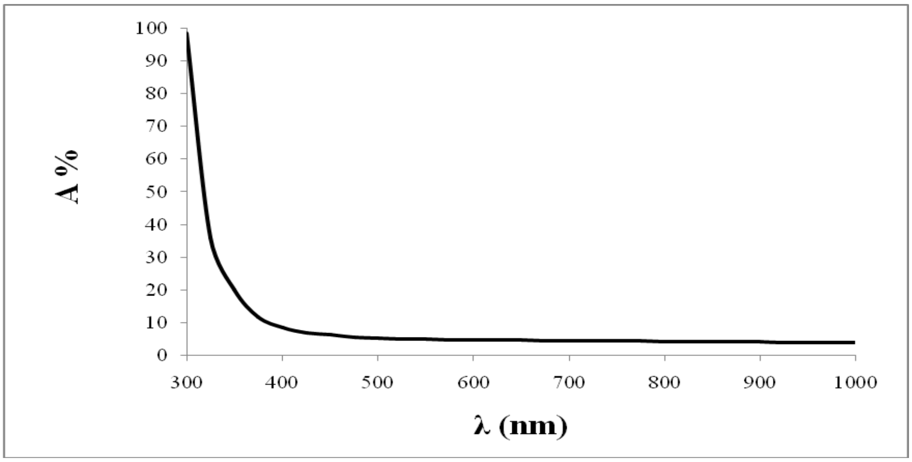
4-3-3- الدراسة الضوئية لأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير (In_2O_3: 3%Sn) :

❖ <u>طيف النفوذية:</u> تم رسم طيف النفوذية لفلم رقيق من (In_2O_3:3% Sn) بدلالة طول الموجة، حيث تزداد قيم النفوذيـــة بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم النفوذية بين (63.00% - 90.46%) في مجال الطيف المرئي كما يظهر في الشكل (4-39):



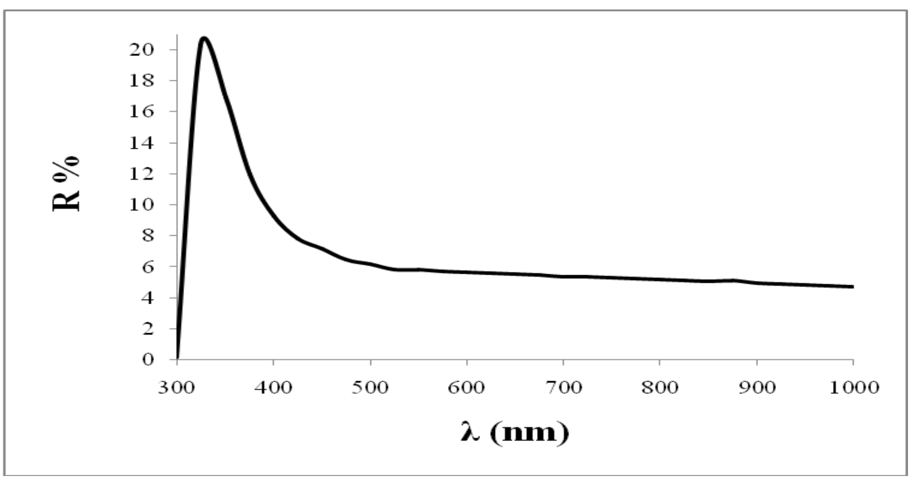
الشكل (4-39) تغيرات قيم طيف النفوذية (In_2O_3:3%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ طيف الامتصاصية: تم حساب قيم الامتصاصية لفلم (In_2O_3:3%Sn) وفق العلاقة (2-7) وتم رسم طيف الامتصاصية بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-40). يلاحظ تناقص قيم الامتصاصية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الامتصاصية بين (4.35% - 20.07%) في مجال الطيف المرئي.



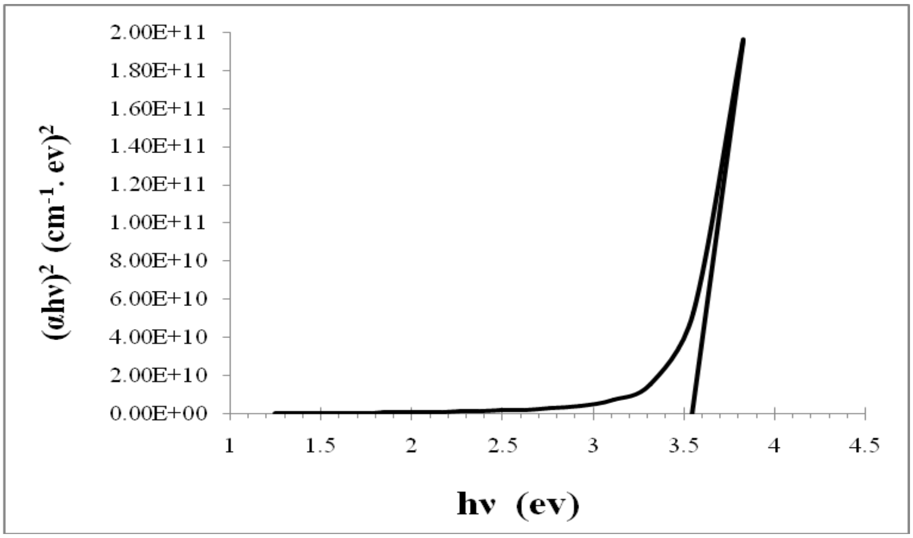
الشكل (4-40) تغيرات قيم طيف الامتصاصية لفلم من (In_2O_3:3%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ طيف الانعكاسية: تم حساب قيم الانعكاسية لفلم (In_2O_3:3%Sn) بالاستعانة بالعلاقة (2-9) وتم رسم الطيف بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-41). يلاحظ تناقص قيم الانعكاسية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الانعكاسية بين (5.19% - 16.93%) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-41) تغيرات قيم طيف الانعكاسية لفلم من (In_2O_3:3%Sn) بدلالة طول الموجة

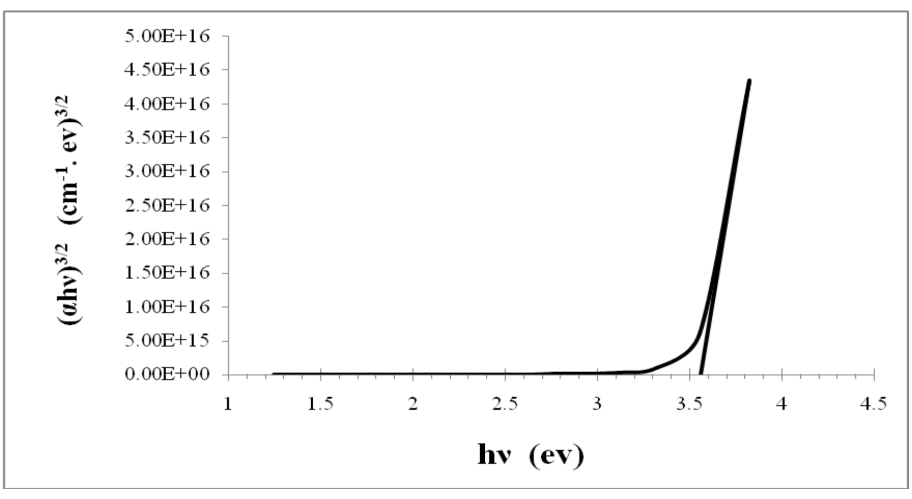
❖ حساب عرض المجال المحظور: هناك عدة احتمالات لانتقال الإلكترونات نتيجة لامتصاص طاقة الفوتونات الواردة إلى نصف الناقل، لذلك تم حساب المجال المحظور لكل منها بالاعتماد على العلاقات (2-18)،(2-19)،(2-20)،(2-21).



الشكل (4-42) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:3%Sn)

يلاحظ من الشكل (4-42) أن عرض المجال المحظور لفلم من (In_2O_3:3%Sn) في الانتقالات المباشرة المسموحة هو 3.54 ev .

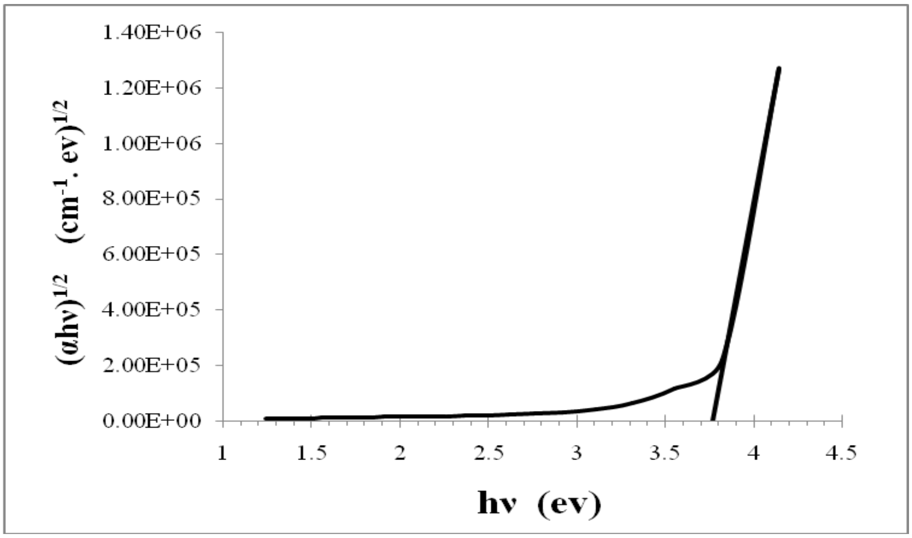
كما تم حساب عرض المجال المحظور للانتقالات المباشرة الممنوعة في هذا النوع من الأفلام والشكل (4-43) يبين ذلك:



الشكل (4-43) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:3%Sn)

إن عرض المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة هو 3.56 ev .

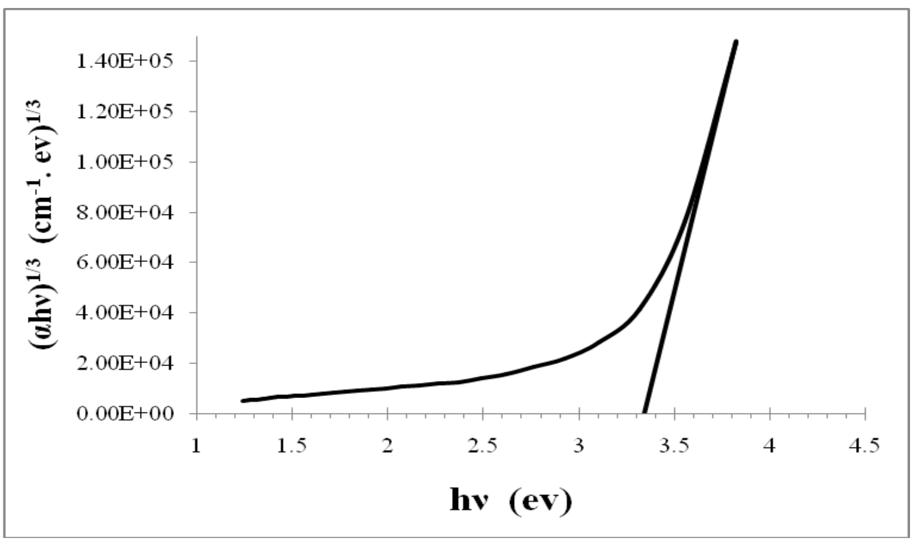
أما عرض المجال المحظور للانتقالات غير المباشرة المسموحة فتم حسابه كما هو موضح بالشكل (4-44):



الشكل (4-44) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:3%Sn)

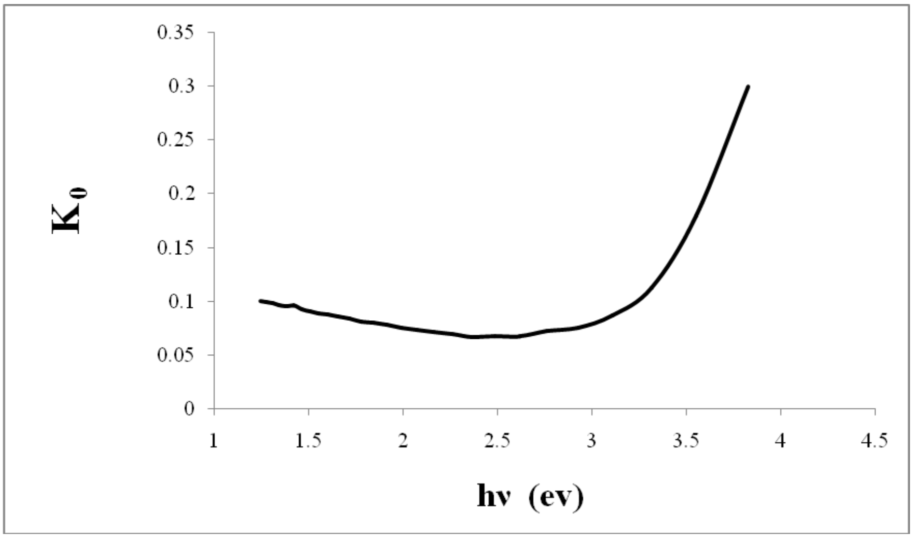
يلاحظ من الشكل (4-44) أن عرض المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة هو 3.77 ev .

يبين الشكل (4-45) أن عرض المجال المحظور في الانتقالا ت غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:3%Sn) هو 3.34 ev .



الشكل (4-45) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:3%Sn)

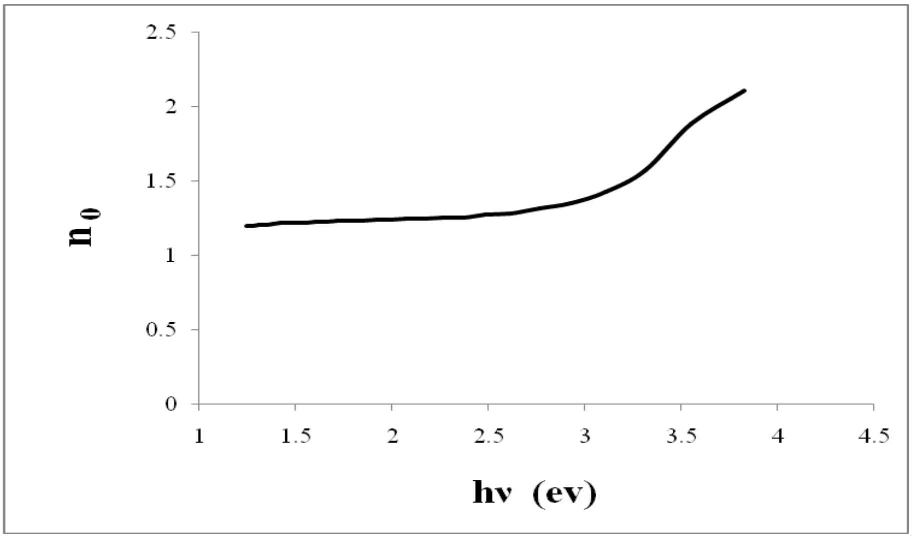
❖ حساب معامل التخامد: تم حساب معامل التخامد لفلم من (In_2O_3:3%Sn) باستخدام العلاقة (2-12)، ثم تم رسم العلاقة البيانية لمعامل التخامد بدلالة طاقة الفوتون hv كما في الشكل (4-46):



الشكل (4-46) تغيرات قيم معامل التخامد لفلم من (In_2O_3:3%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

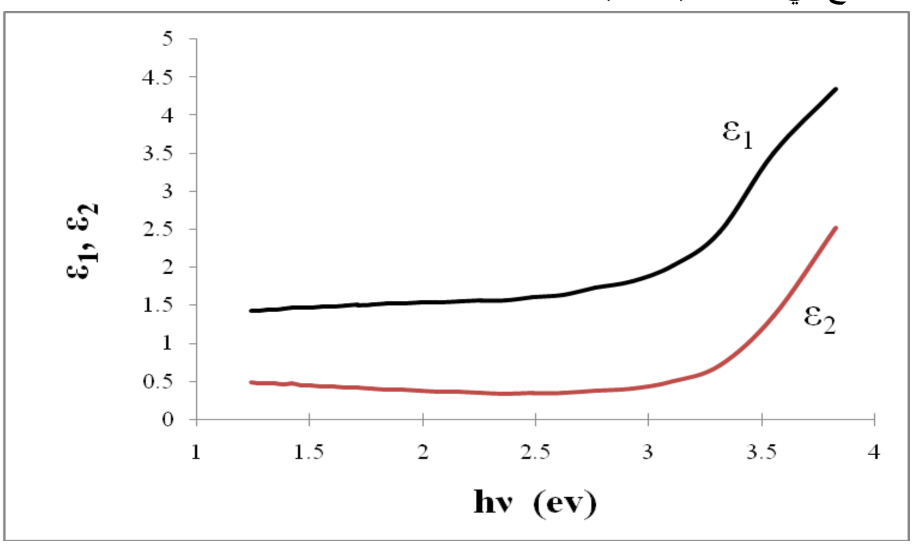
يلاحظ من طيف معامل التخامد أن أعلى قيمة امتصاص للفوتونات كانت قرب عرض المجال المحظور مما يدل على أن كافة الإلكترونات تمتص الطاقة الموافقة لعرض المجال المحظور.

❖ حساب قرينة الانكسار: تم حساب قرينة الانكسار لفلم (In_2O_3:3%Sn) وفق العلاقة (2-11) وتم رسم العلاقة البيانية لقرينة الانكسار بدلالة طاقة الفوتون كما في الشكل (4-47)، حيث وجد أن قرينة الانكسار لفلم رقيق من (In_2O_3:3%Sn) تزداد بازدياد طاقة الفوتون، وأنها تتراوح بين (1.88 – 1.22) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-47) تغيرات قيم قرينة الانكسار لفلم من (In_2O_3:3%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

❖ <u>حساب ثابت العزل الكهربائي:</u> تم حساب ثابت العزل الكهربائي لفلم (In_2O_3:3%Sn) وفق العلاقتين (2-16) و (2-17)، وتم رسم العلاقة البيانية لكل من الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي بدلالة طاقة الفوتون، كما هو موضح في الشكل (4-48):

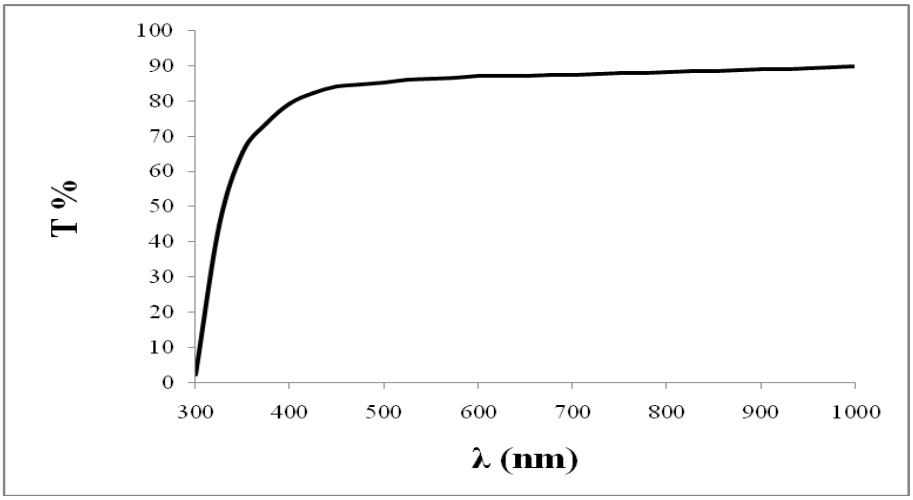


الشكل (4-48) تغيرات قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي
لفلم من (In_2O_3:3%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

يلاحظ من الشكل (4-48) أن قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي متعلقة بشكل مباشر بقرينة انكسار الفلم الرقيق.

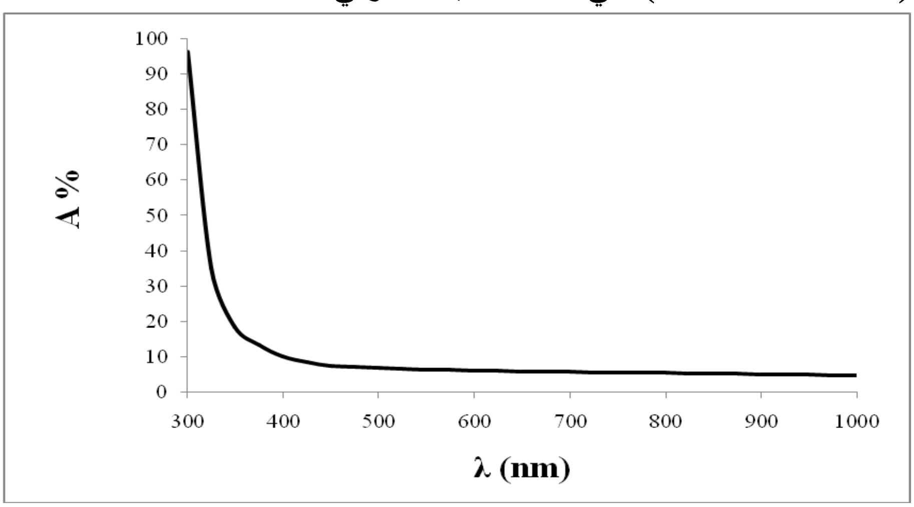
4-3-4- الدراسة الضوئية لأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير (In_2O_3:5%Sn) :

❖ <u>طيف النفوذية:</u> تم رسم طيف النفوذية لفلم رقيق من (In_2O_3:5% Sn) بدلالة طول الموجة، حيث تزداد قيم النفوذيـــة بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم النفوذية بين (65.46% - 88.21%) في مجال الطيف المرئي كما يظهر في الشكل (4-49):



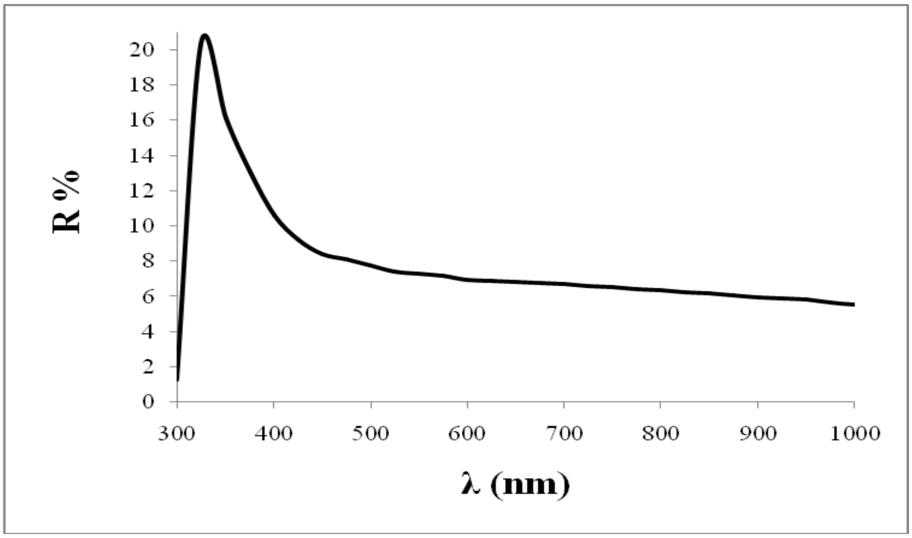
الشكل (4-49) تغيرات قيم طيف النفوذية (In_2O_3:5%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ <u>طيف الامتصاصية:</u> تم حساب قيم الامتصاصية لفلم (In_2O_3:5%Sn) وفق العلاقة (2-7) وتم رسم طيف الامتصاصية بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-50). يلاحظ تناقص قيم الامتصاصية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الامتصاصية بين (5.45% - 18.40%) في مجال الطيف المرئي.



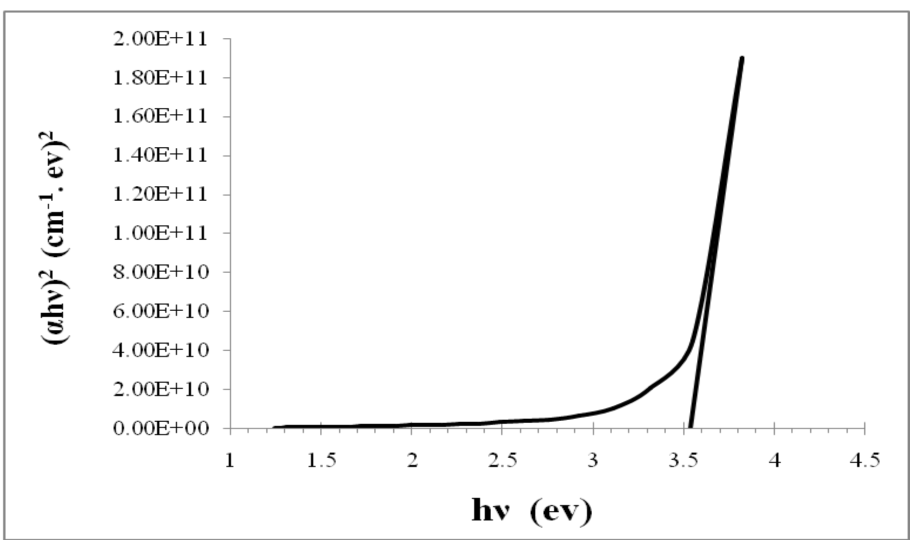
الشكل (4-50) تغيرات قيم طيف الامتصاصية لفلم من (In_2O_3:5%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ طيف الانعكاسية: تم حساب قيم الانعكاسية لفلم (In_2O_3:5%Sn) بالاستعانة بالعلاقة (2-9) وتم رسم الطيف بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-51). يلاحظ تناقص قيم الانعكاسية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الانعكاسية بين (16.14% - 6.34%) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-51) تغيرات قيم طيف الانعكاسية لفلم من (In_2O_3:5%Sn) بدلالة طول الموجة

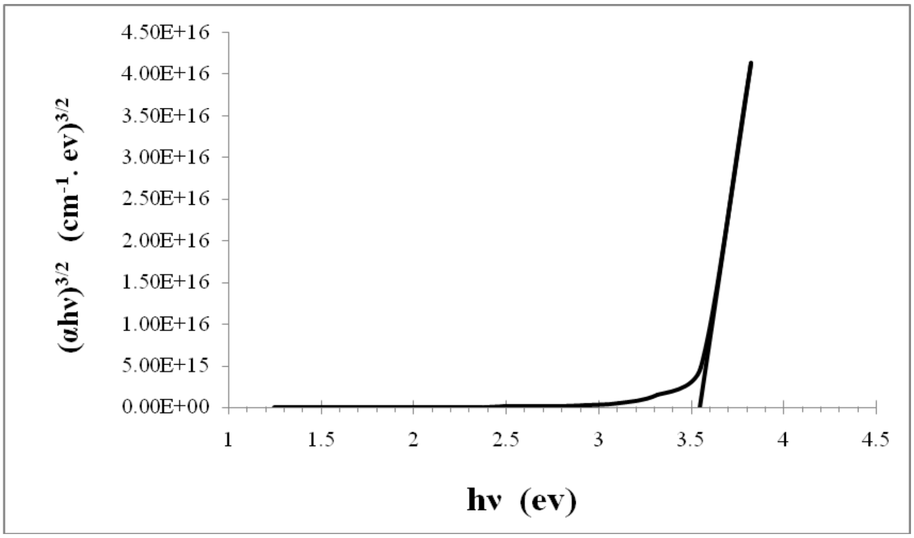
❖ حساب عرض المجال المحظور: هناك عدة احتمالات لانتقال الإلكترونات نتيجة لامتصاص طاقة الفوتونات الواردة إلى نصف الناقل، لذلك تم حساب المجال المحظور لكل منها بالاعتماد على العلاقات (2-18)،(2-19)،(2-20)،(2-21).



الشكل (4-52) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:5%Sn)

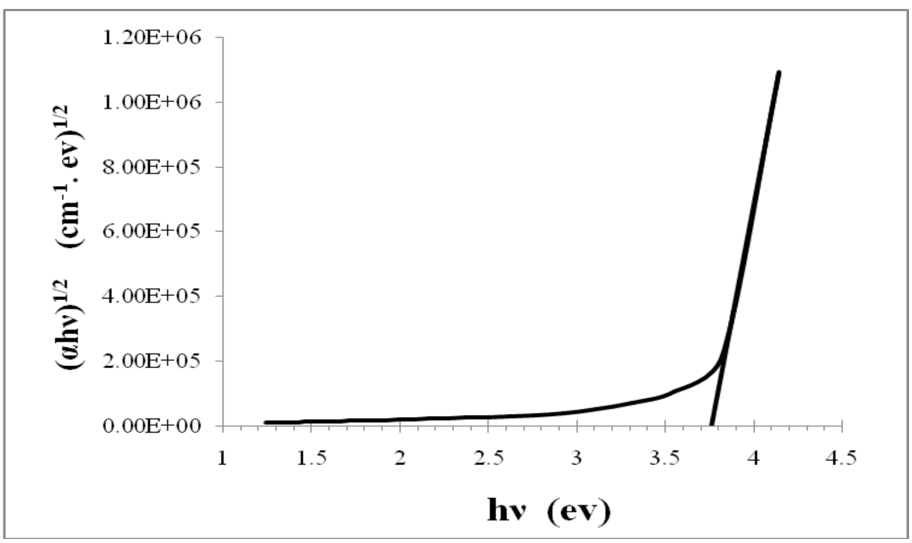
يلاحظ من الشكل (4-52) أن عرض المجال المحظور لفلم من $(In_2O_3:5\%Sn)$ في الانتقالات المباشرة المسموحة هو 3.54 ev .

كما تم حساب عرض المجال المحظور للانتقالات المباشرة الممنوعة في هذا النوع من الأفلام والشكل (4-53) يبين ذلك:



الشكل (4-53) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة لفلم من $(In_2O_3:5\%Sn)$

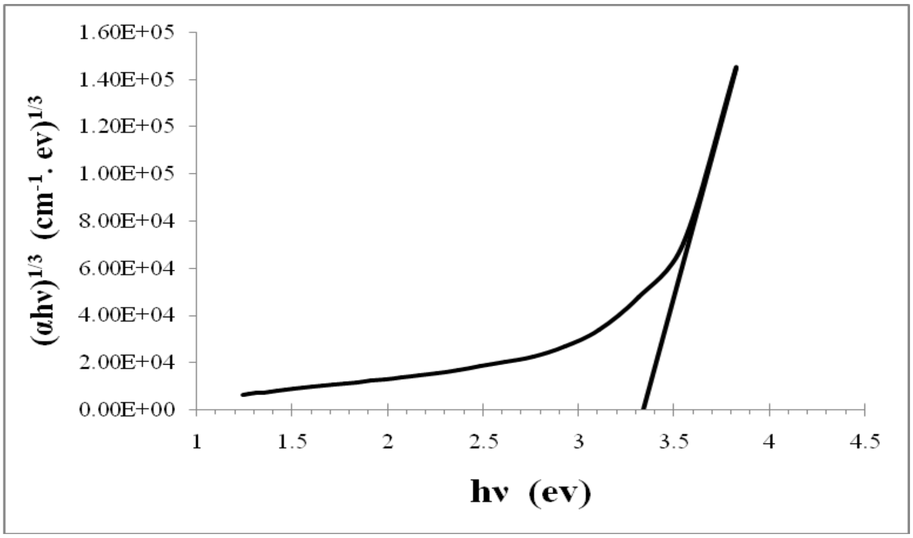
إن عرض المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة هو 3.55 ev . أما عرض المجال المحظور للانتقالات غير المباشرة المسموحة فتم حسابه كما هو موضح بالشكل (4-54):



الشكل (4-54) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة لفلم من $(In_2O_3:5\%Sn)$

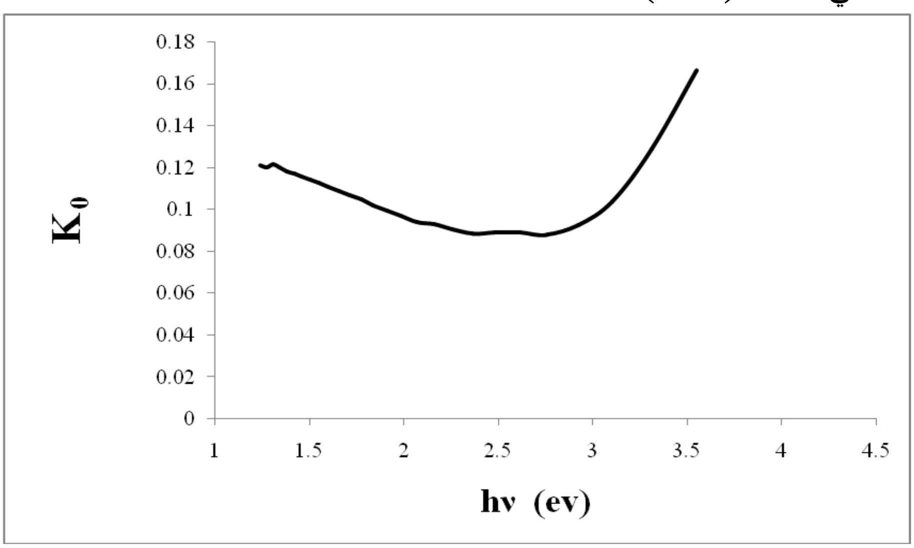
يلاحظ من الشكل (4-54) أن عرض المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة هو 3.76 ev .

يبين الشكل (4-55) أن عرض المجال المحظور في الانتقالا ت غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:5%Sn) هو 3.34 ev .



الشكل (4-55) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:5%Sn)

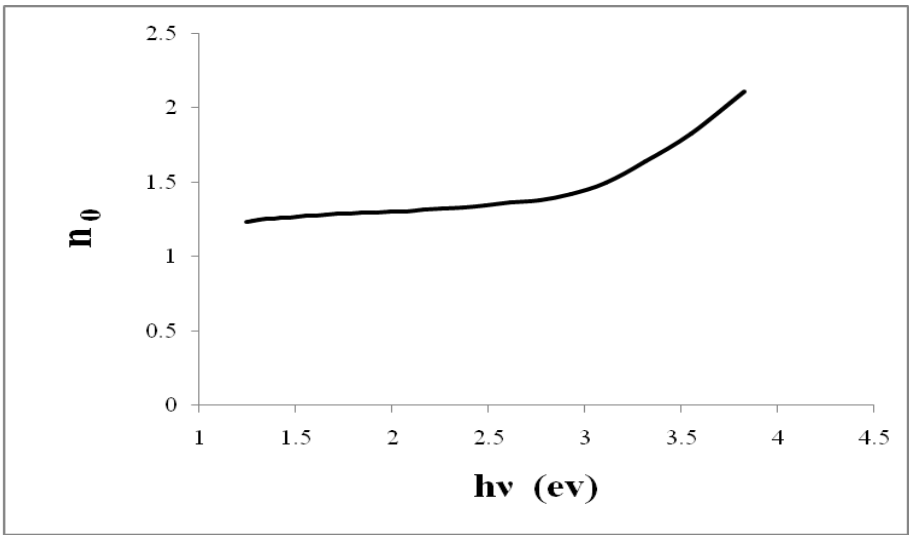
❖ <u>حساب معامل التخامد:</u> تم حساب معامل التخامد لفلم من (In_2O_3:5%Sn) باستخدام العلاقة (2-12)، ثم تم رسم العلاقة البيانية لمعامل التخامد بدلالة طاقة الفوتون hν كما في الشكل (4-56):



الشكل (4-56) تغيرات قيم معامل التخامد لفلم من (In_2O_3:5%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

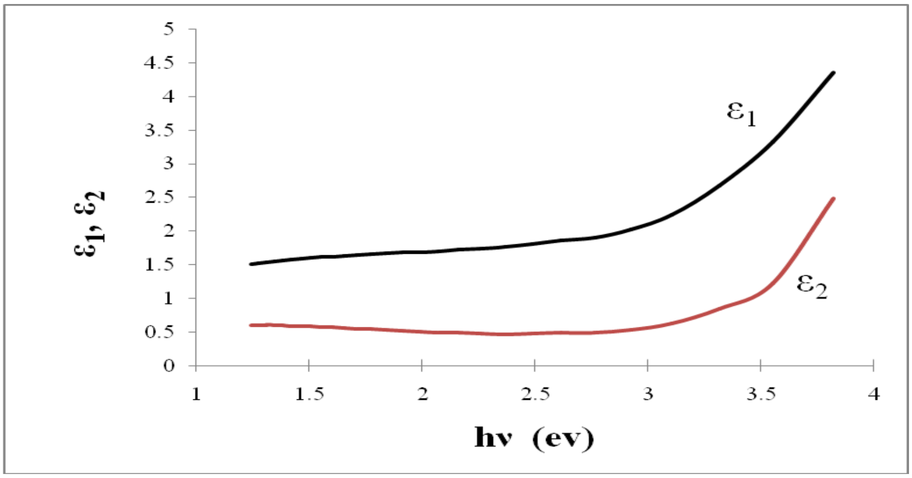
يلاحظ من طيف معامل التخامد أن أعلى قيمة امتصاص للفوتونات كانت قرب عرض المجال المحظور مما يدل على أن كافة الإلكترونات تمتص الطاقة الموافقة لعرض المجال المحظور.

❖ حساب قرينة الانكسار: تم حساب قرينة الانكسار لفلم $(In_2O_3:5\%Sn)$ وفق العلاقة (2-11) وتم رسم العلاقة البيانية لقرينة الانكسار بدلالة طاقة الفوتون كما في الشكل (4-57)، حيث وجد أن قرينة الانكسار لفلم رقيق من $(In_2O_3:5\%Sn)$ تزداد بازدياد طاقة الفوتون، وأنها تتراوح بين (1.83 – 1.27) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-57) تغيرات قيم قرينة الانكسار لفلم من $(In_2O_3:5\%Sn)$ بدلالة طاقة الفوتون

❖ حساب ثابت العزل الكهربائي: تم حساب ثابت العزل الكهربائي لفلم $(In_2O_3:5\%Sn)$ وفق العلاقتين (2-16) و (2-17)، ثم تم رسم العلاقة البيانية لكل من الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي بدلالة طاقة الفوتون، كانت النتائج كما هو موضح في الجدول (4-30) والشكل (4-58):

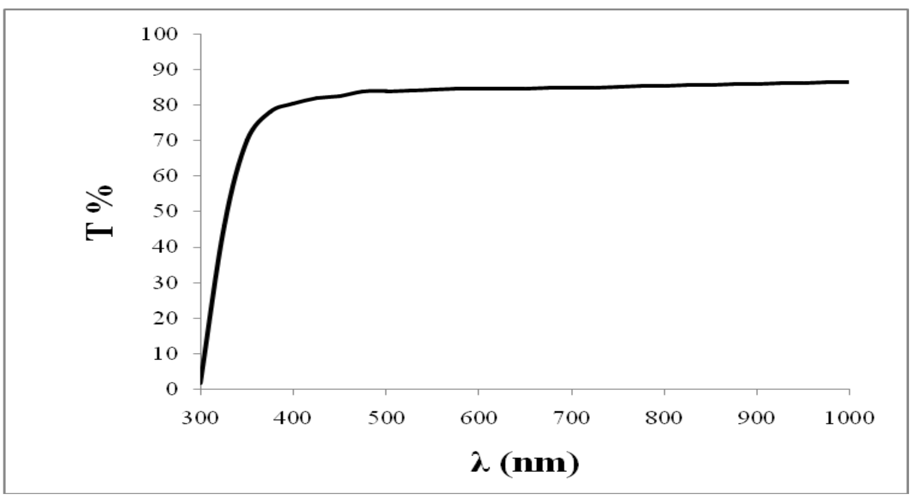


الشكل (4-58) تغيرات قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي لفلم من (In_2O_3:5%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

يلاحظ من الشكل (4-58) أن قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي متعلقة بشكل مباشر بقرينة انكسار الفلم الرقيق.

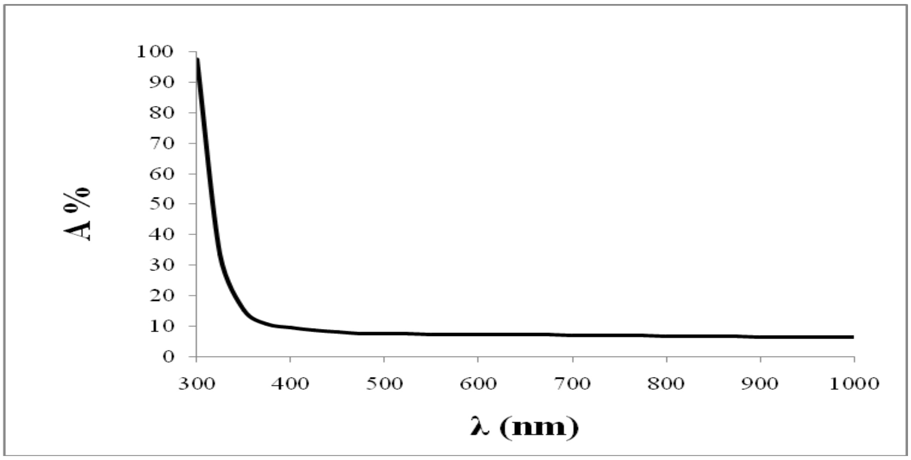
4-3-5- الدراسة الضوئية لأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير (In_2O_3:10%Sn):

❖ طيف النفوذية: تم رسم طيف النفوذية لفلم رقيق من (In_2O_3:10% Sn) بدلالة طول الموجة، حيث تزداد قيم النفوذيـــة بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم النفوذية بين (70.32% - 85.57%) في مجال الطيف المرئي كما يظهر في الشكل (4-59):



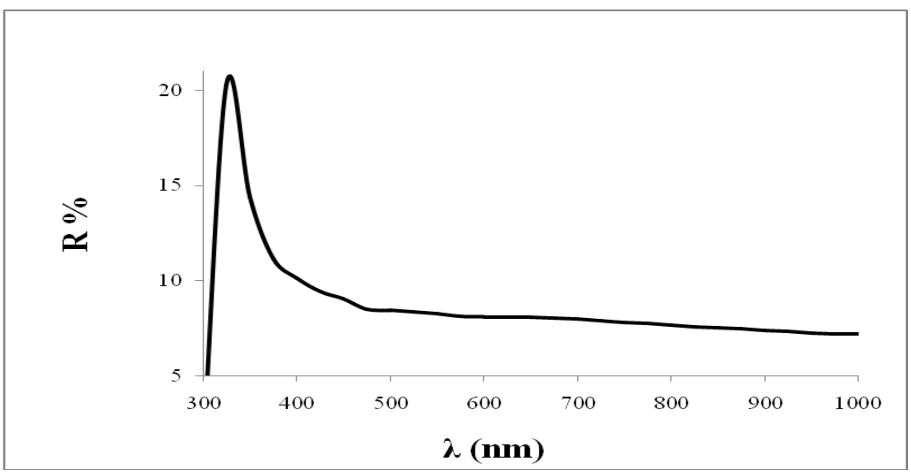
الشكل (4-59) تغيرات قيم طيف النفوذية (In_2O_3:10%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ طيف الامتصاصية: تم حساب قيم الامتصاصية لفلم (In_2O_3:10%Sn) وفق العلاقة (2-7) وتم رسم طيف الامتصاصية بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-60). يلاحظ تناقص قيم الامتصاصية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الامتصاصية بين (15.29% - 6.77%) في مجال الطيف المرئي.



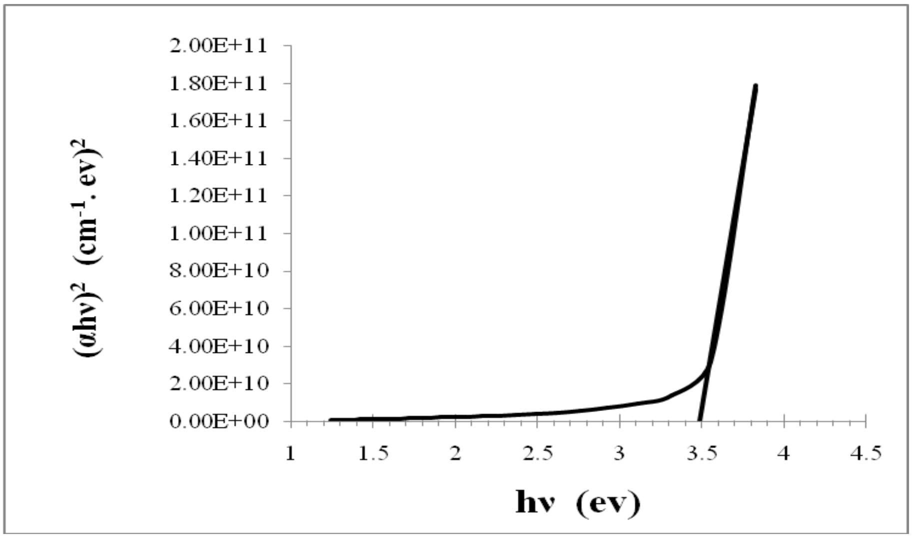
الشكل (4-60) تغيرات قيم طيف الامتصاصية لفلم من (In_2O_3:10%Sn) بدلالة طول الموجة.

❖ طيف الانعكاسية: تم حساب قيم الانعكاسية لفلم (In_2O_3:10%Sn) بالاستعانة بالعلاقة (2-9) وتم رسم الطيف بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-61). يلاحظ تناقص قيم الانعكاسية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الانعكاسية بين (14.34% - 7.66%) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-61) تغيرات قيم طيف الانعكاسية لفلم من (In_2O_3:10%Sn) بدلالة طول الموجة

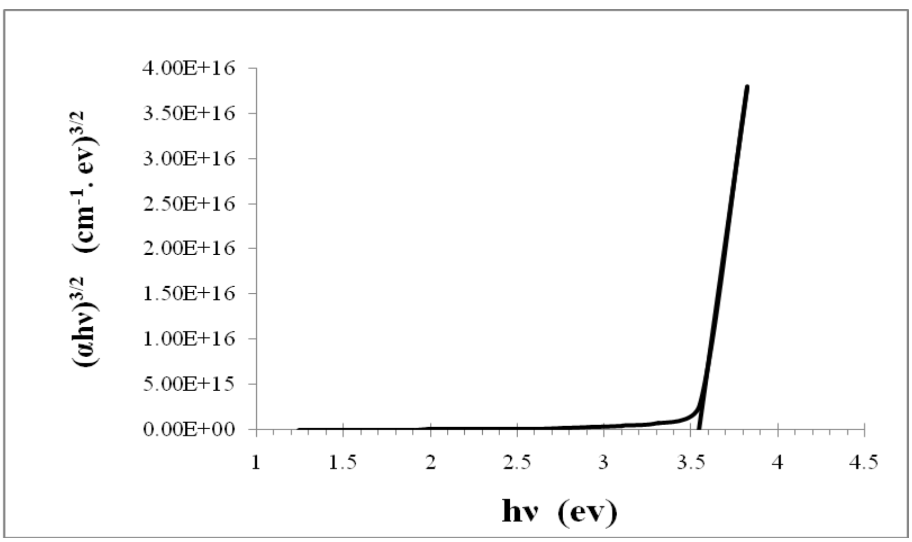
❖ <u>حساب عرض المجال المحظور:</u> هناك عدة احتمالات لانتقال الإلكترونات نتيجة لامتصاص طاقة الفوتونات الواردة إلى نصف الناقل، لذلك تم حساب المجال المحظور لكل منها بالاعتماد على العلاقات (2-18)،(2-19)،(2-20)،(2-21).



الشكل (4-62) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:10%Sn)

يلاحظ من الشكل (4-62) أن عرض المجال المحظور لفلم من (In_2O_3:10%Sn) في الانتقالات المباشرة المسموحة هو 3.49 ev .

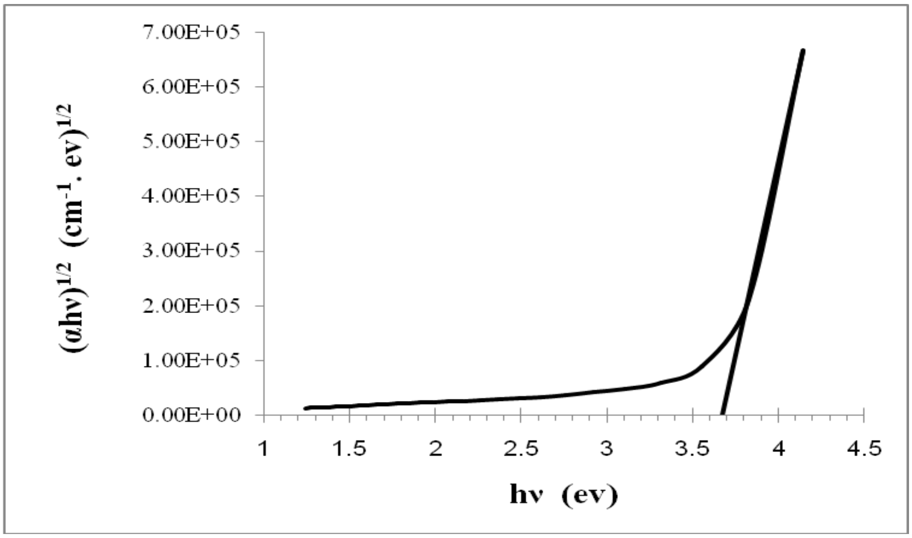
كما تم حساب عرض المجال المحظور للانتقالات المباشرة الممنوعة في هذا النوع من الأفلام والشكل (4-63) يبين ذلك:



الشكل (4-63) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:10%Sn)

إن عرض المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة هو 3.54 ev .

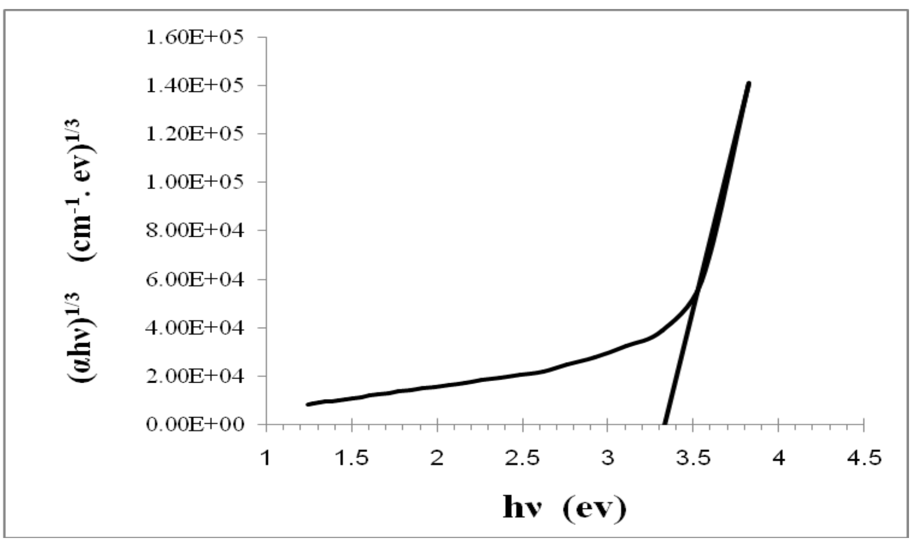
أما عرض المجال المحظور للانتقالات غير المباشرة المسموحة فتم حسابه كما هو موضح بالشكل (4-64):



الشكل (4-64) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:10%Sn)

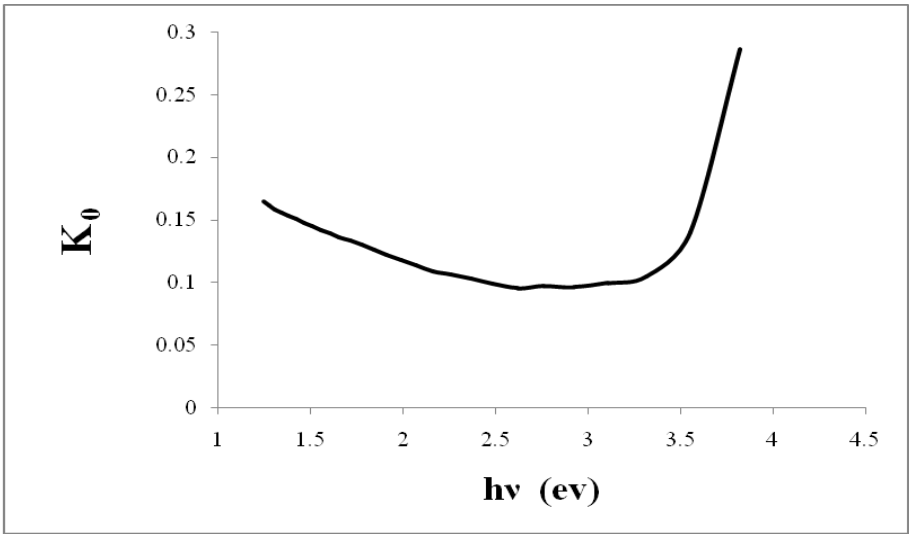
يلاحظ من الشكل (4-64) أن عرض المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة هو 3.67 ev .

يبين الشكل (4-65) أن عرض المجال المحظور في الانتقالا ت غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:10%Sn) هو 3.33 ev .



الشكل (4-65) عرض المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:10%Sn)

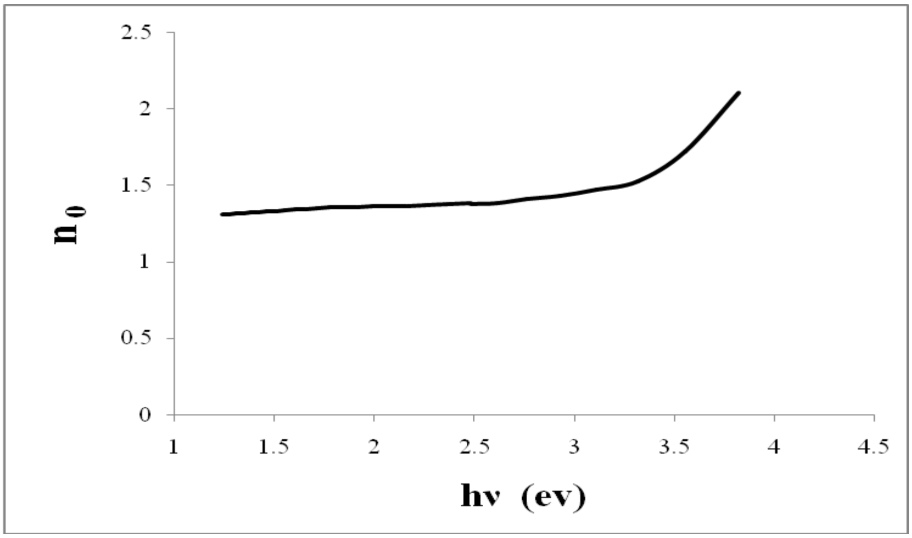
❖ <u>حساب معامل التخامد:</u> تم حساب معامل التخامد لفلم من $(In_2O_3:10\%Sn)$ باستخدام العلاقة (2-12)، ثم تم رسم العلاقة البيانية لمعامل التخامد بدلالة طاقة الفوتون hv كما في الشكل (4-66):



الشكل (4-66) تغيرات قيم معامل التخامد لفلم من $(In_2O_3:10\%Sn)$ بدلالة طاقة الفوتون

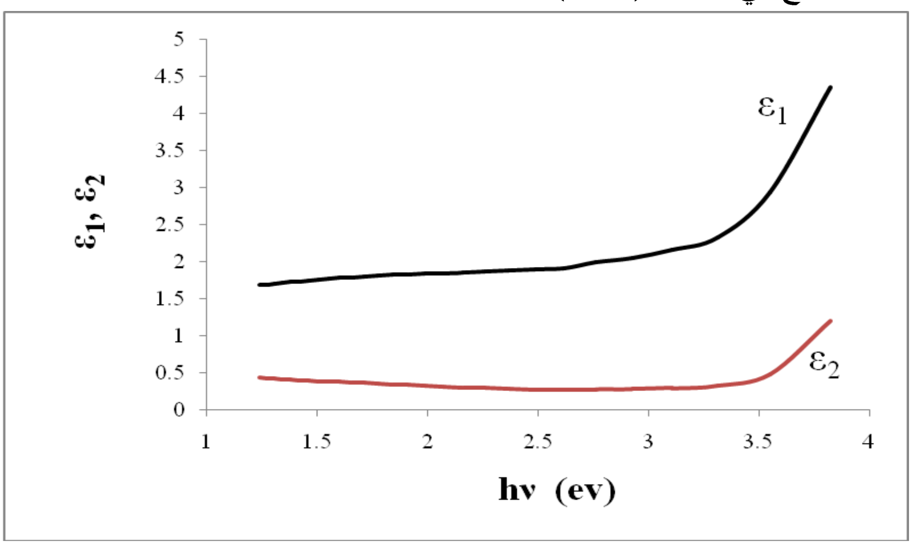
يلاحظ من طيف معامل التخامد أن أعلى قيمة امتصاص للفوتونات كانت قرب عرض المجال المحظور مما يدل على أن كافة الإلكترونات تمتص الطاقة الموافقة لعرض المجال المحظور.

❖ <u>حساب قرينة الانكسار:</u> تم حساب قرينة الانكسار لفلم $(In_2O_3:10\%Sn)$ وفق العلاقة (2-11) وتم رسم العلاقة البيانية لقرينة الانكسار بدلالة طاقة الفوتون كما في الشكل (4-67). حيث وجد أن قرينة الانكسار لفلم رقيق من $(In_2O_3:10\%Sn)$ تزداد بازدياد طاقة الفوتون، وأنها تتراوح بين (1.34 – 1.72) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-67) تغيرات قيم قرينة الانكسار لفلم من (In_2O_3:10%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

❖ حساب ثابت العزل الكهربائي: تم حساب ثابت العزل الكهربائي لفلم (In_2O_3:10%Sn) وفق العلاقتين (2-16) و (2-17)، وتم رسم العلاقة البيانية لكل من الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي بدلالة طاقة الفوتون، كما هو موضح في الشكل (4-68):

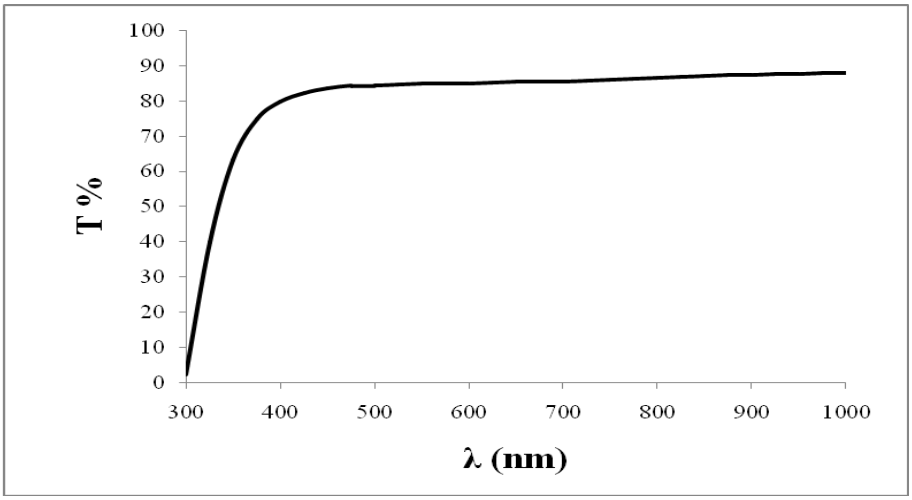


الشكل (4-68) تغيرات قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي لفلم من (In_2O_3:10%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

يلاحظ من الشكل (4-68) أن قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي متعلقة بشكل مباشر بقرينة انكسار الفلم الرقيق.

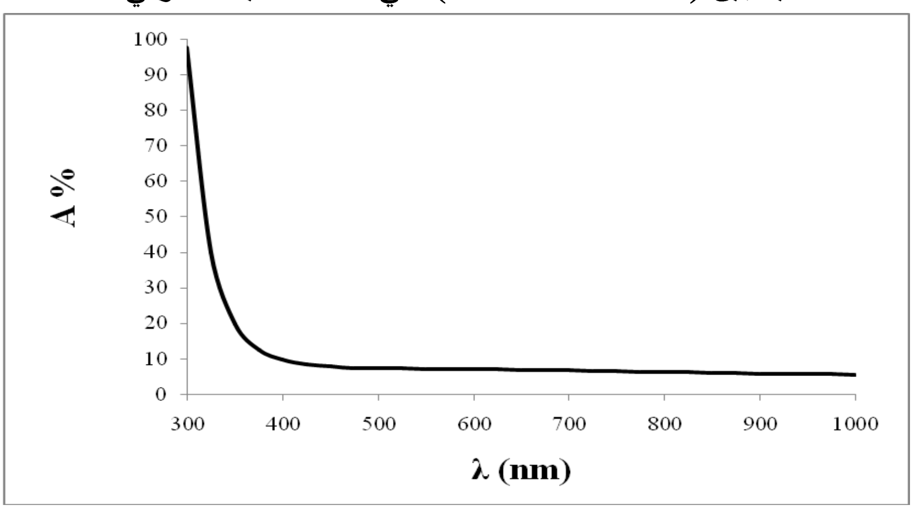
6-3-4- الدراسة الضوئية لأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير(In_2O_3:15%Sn):

❖ طيف النفوذية: تم رسم طيف النفوذية لفلم رقيق من (In_2O_3:15% Sn) بدلالة طول الموجة، حيث تزداد قيم النفوذيـــة بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم النفوذية بين (63.31% - 86.67%) في مجال الطيف المرئي كما يظهر في الشكل (4-69):



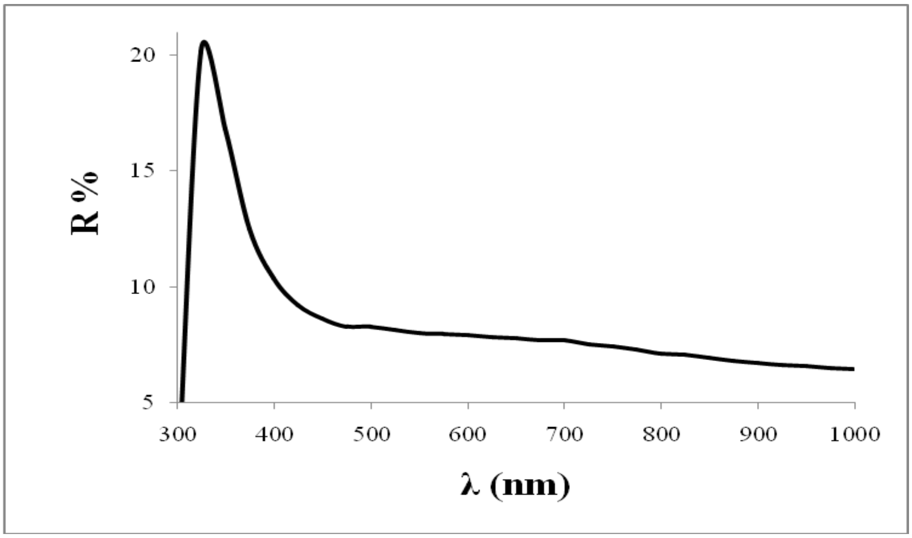
الشكل (4-69) تغيرات قيم طيف النفوذية لفلم من (In_2O_3:15%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ طيف الامتصاصية: تم حساب قيم الامتصاصية لفلم (In_2O_3:15%Sn) وفق العلاقة (2-7) وتم رسم طيف الامتصاصية بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-70). يلاحظ تناقص قيم الامتصاصية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الامتصاصية بين (6.21% - 19.85%) في مجال الطيف المرئي.



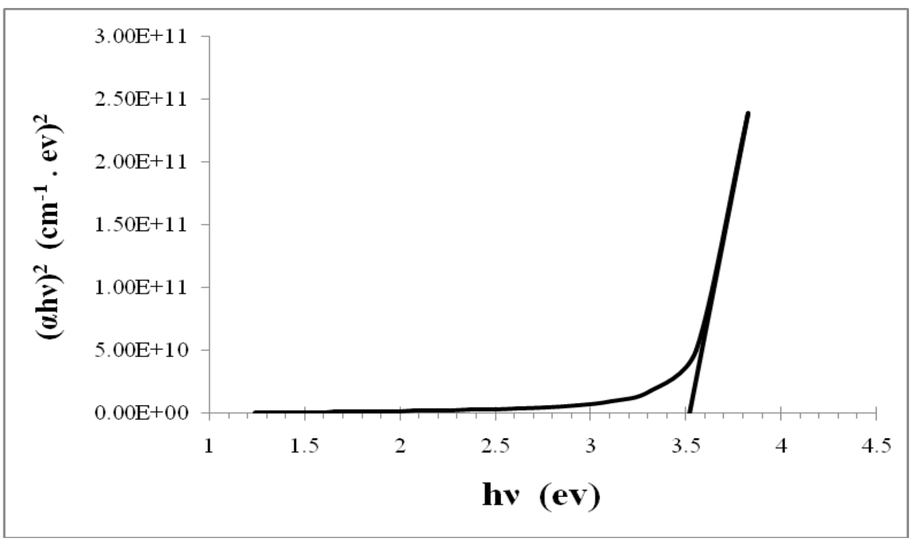
الشكل (4-70) تغيرات قيم طيف الامتصاصية لفلم من (In_2O_3:15%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ طيف الانعكاسية: تم حساب قيم الانعكاسية لفلم (In_2O_3:15%Sn) بالاستعانة بالعلاقة (2-9) وتم رسم الطيف بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-71). يلاحظ تناقص قيم الانعكاسية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الانعكاسية بين (16.84% - 7.12%) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-71) تغيرات قيم طيف الانعكاسية لفلم من (In_2O_3:15%Sn) بدلالة طول الموجة

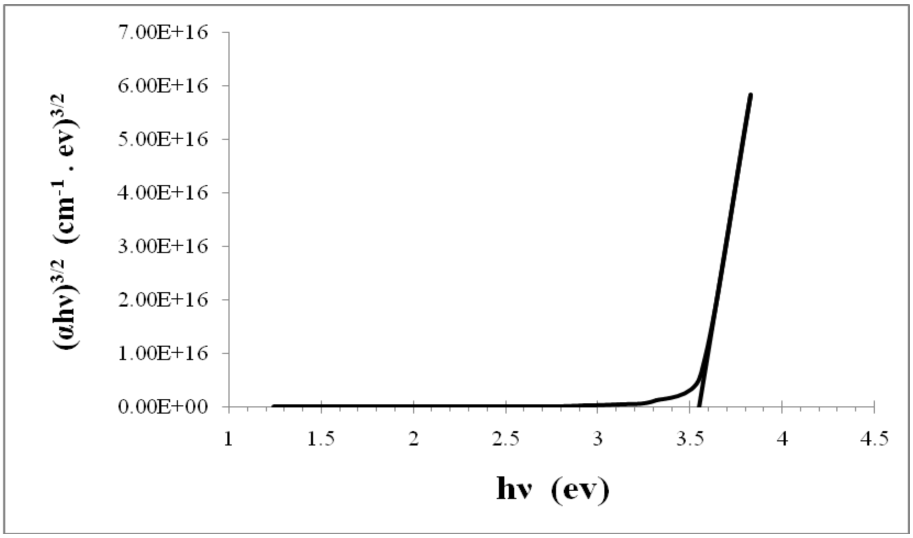
❖ حساب عرض المجال المحظور: هناك عدة احتمالات لانتقال الإلكترونات نتيجة لامتصاص طاقة الفوتونات الواردة إلى نصف الناقل، لذلك تم حساب المجال المحظور لكل منها بالاعتماد على العلاقات (2-18)،(2-19)،(2-20)،(2-21).



الشكل (4-72) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:15%Sn)

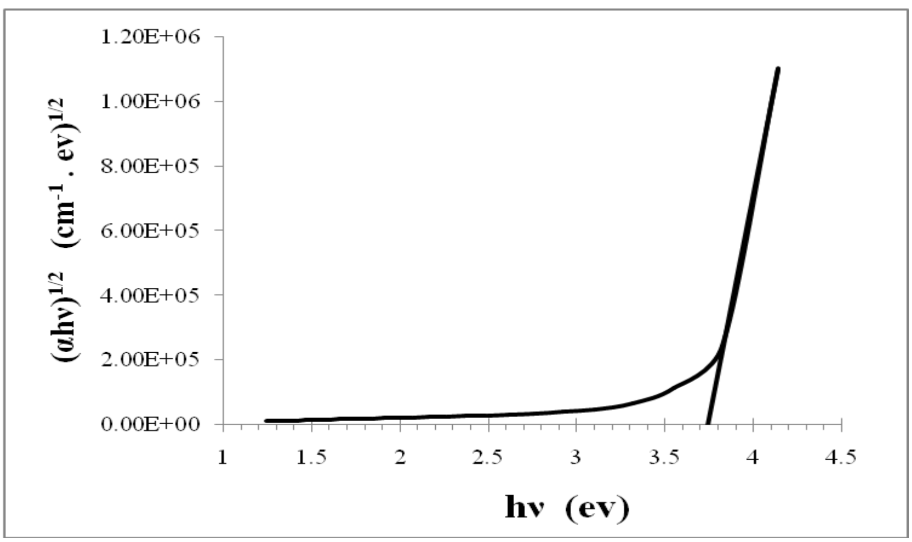
يلاحظ من الشكل (4-72) أن عرض المجال المحظور لفلم من (In_2O_3:15%Sn) في الانتقالات المباشرة المسموحة هو 3.52 ev .

كما تم حساب عرض المجال المحظور للانتقالات المباشرة الممنوعة في هذا النوع من الأفلام والشكل (4-73) يبين ذلك:



الشكل (4-73) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:15%Sn)

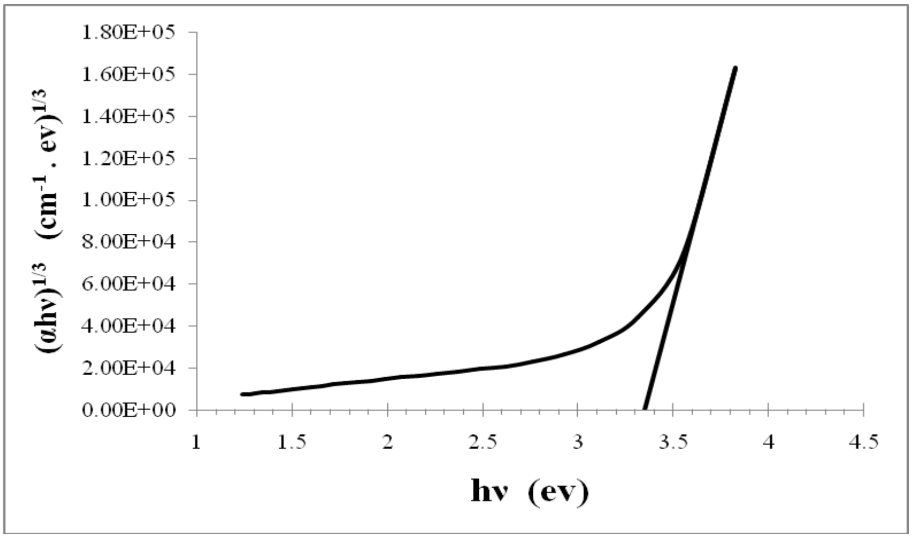
إن عرض المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة هو 3.55 ev . أما عرض المجال المحظور للانتقالات غير المباشرة المسموحة فتم حسابه كما هو موضح بالشكل (4-74):



الشكل (4-74) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:15%Sn)

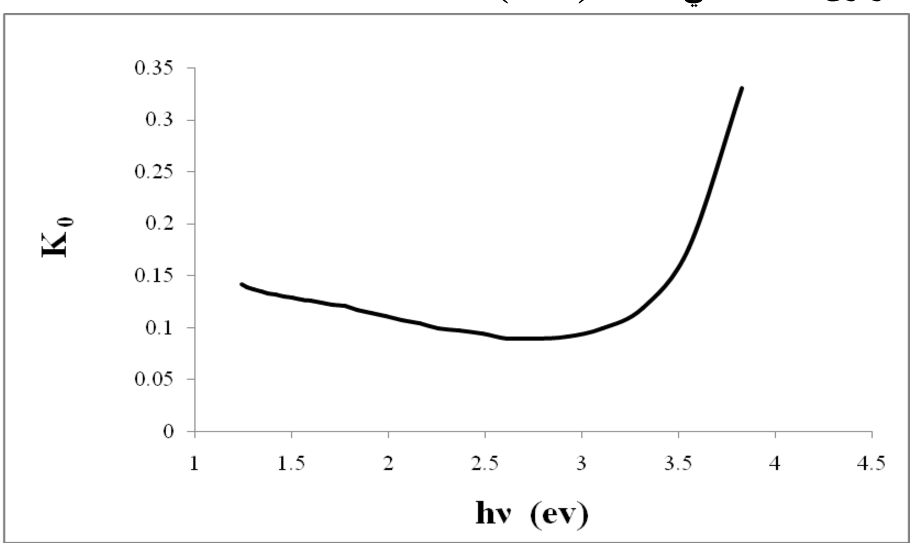
يلاحظ من الشكل (4-74) أن عرض المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة هو 3.74 ev .

يبين الشكل (4-75) أن عرض المجال المحظور في الانتقالا ت غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:15%Sn) هو 3.35 ev .



الشكل (4-75) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:15%Sn)

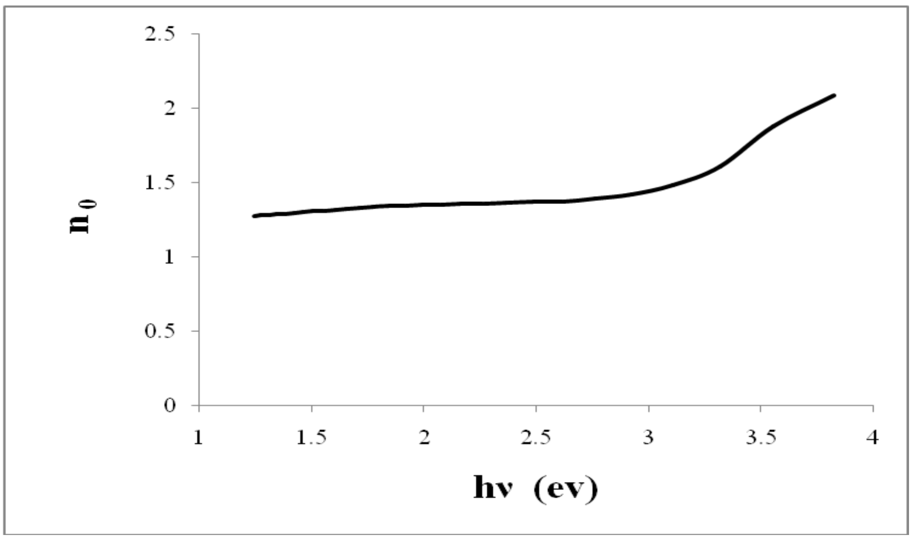
❖ <u>حساب معامل التخامد:</u> تم حساب معامل التخامد لفلم من (In_2O_3:15%Sn) باستخدام العلاقة (2-12)، ثم تم رسم العلاقة البيانية لمعامل التخامد بدلالة طاقة الفوتون hv كما في الشكل (4-76):



الشكل (4-76) تغيرات قيم معامل التخامد لفلم من أكسيد الإنديوم النقي (In_2O_3:15%Sn).

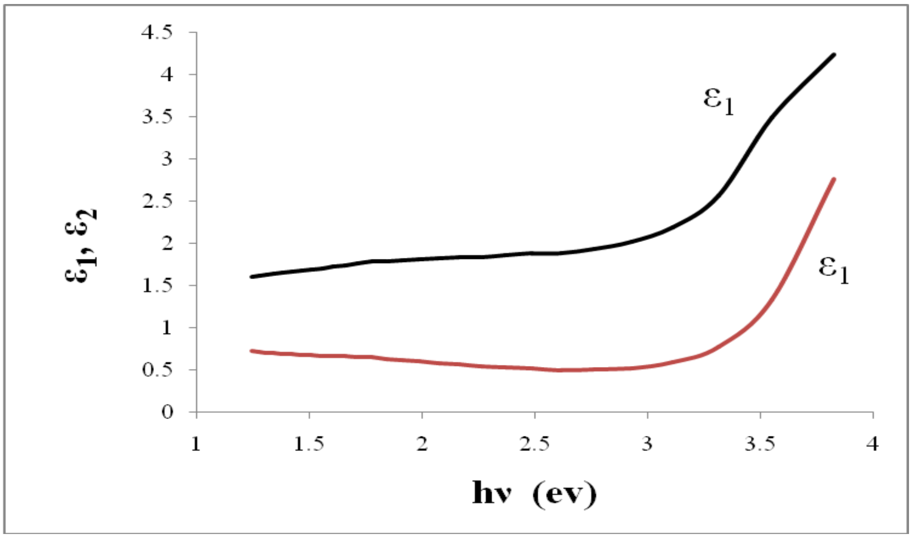
يلاحظ من طيف معامل التخامد أن أعلى قيمة امتصاص للفوتونات كانت قرب عرض المجال المحظور مما يدل على أن كافة الإلكترونات تمتص الطاقة الموافقة لعرض المجال المحظور.

- ❖ حساب قرينة الانكسار: تم حساب قرينة الانكسار لفلم (In_2O_3:15%Sn) وفق العلاقة (2-11) وتم رسم العلاقة البيانية لقرينة الانكسار بدلالة طاقة الفوتون كما في الشكل (4-77)، حيث وجد أن قرينة الانكسار لفلم رقيق من (In_2O_3:15%Sn) تزداد بازدياد طاقة الفوتون، وأنها تتراوح بين (1.88 – 1.31) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-77) تغيرات قيم قرينة الانكسار لفلم من (In_2O_3:15%Sn) بدلالة طاقة الفوتون.

- ❖ حساب ثابت العزل الكهربائي: تم حساب ثابت العزل الكهربائي لفلم (In_2O_3:15%Sn) وفق العلاقتين (2-16) و (2-17)، وتم رسم العلاقة البيانية لكل من الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي بدلالة طاقة الفوتون، كما هو موضح في الشكل (4-78):

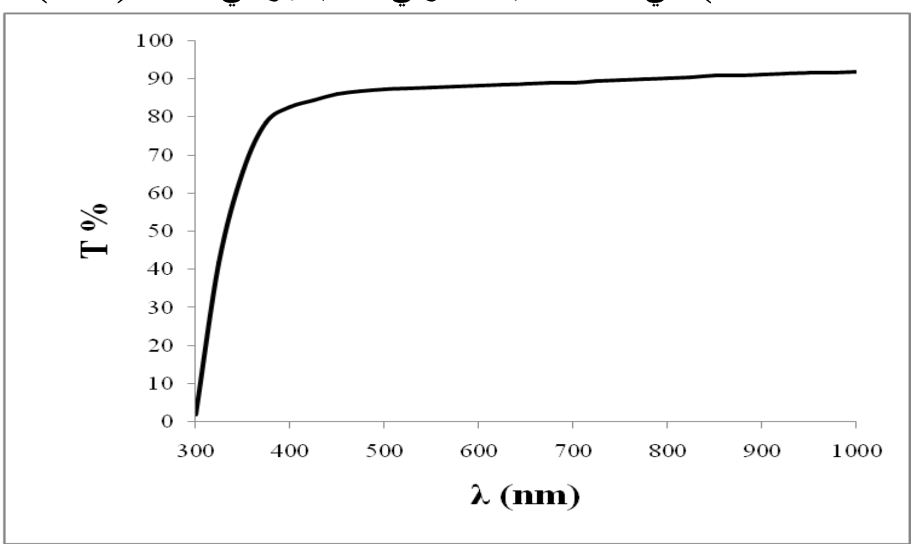


الشكل (4-78) تغيرات قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي لفلم من (In_2O_3:15%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

يلاحظ من الشكل (4-78) أن قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي متعلقة بشكل مباشر بقرينة انكسار الفلم الرقيق.

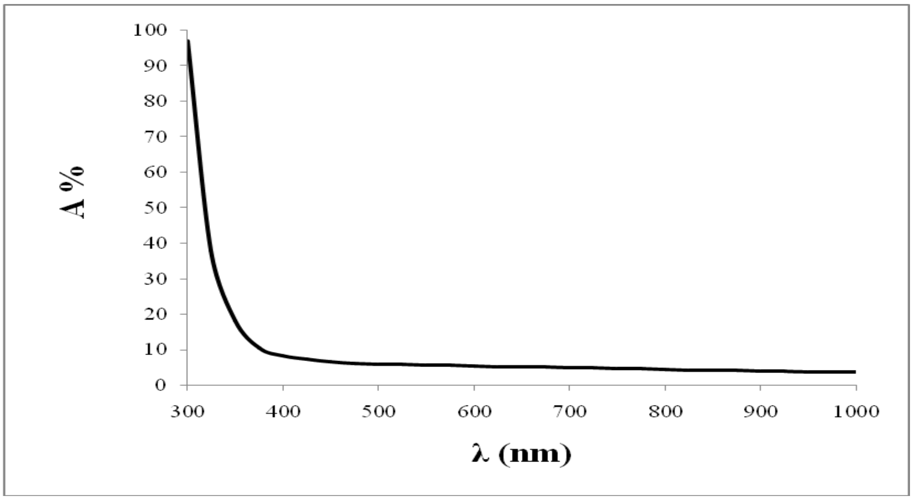
4-3-7- الدراسة الضوئية لأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير (In_2O_3:20%Sn):

طيف النفوذية: تم رسم طيف النفوذية لفلم رقيق من (In_2O_3:20% Sn) بدلالة طول الموجة، حيث تزداد قيم النفوذيـــة بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم النفوذية بين (65.61% - 90.14%) في مجال الطيف المرئي كما يظهر في الشكل (4-79):



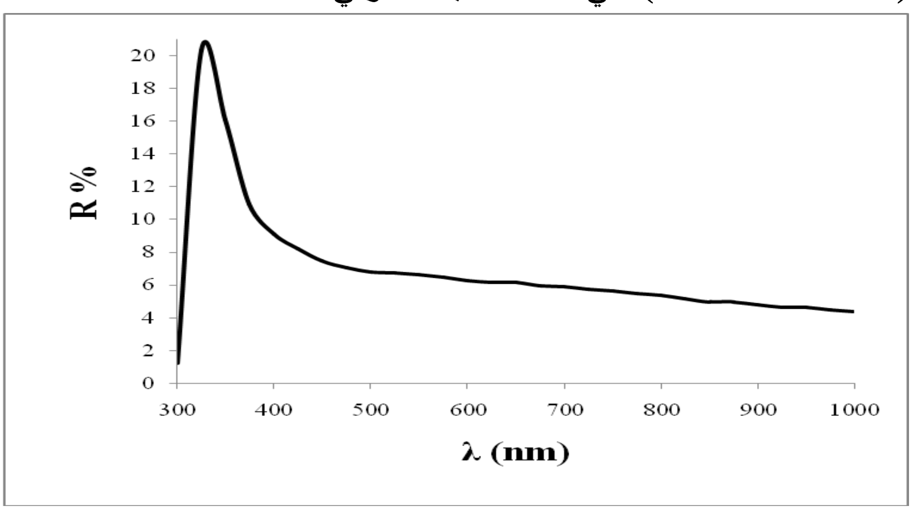
الشكل (4-79) تغيرات قيم طيف النفوذية لفلم من (In_2O_3:20%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ طيف الامتصاصية: تم حساب قيم الامتصاصية لفلم (In_2O_3:20%Sn) وفق العلاقة (2-7) وتم رسم طيف الامتصاصية بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-80). يلاحظ تناقص قيم الامتصاصية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الامتصاصية بين (8.32% - 5.02%) في مجال الطيف المرئي.



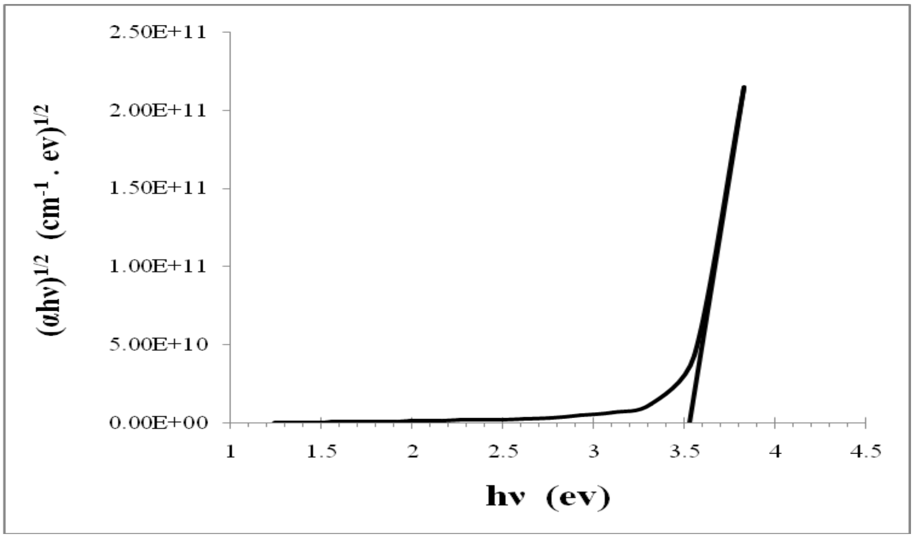
الشكل (4-80) تغيرات قيم طيف الامتصاصية لفلم من (In_2O_3:20%Sn) بدلالة طول الموجة

❖ طيف الانعكاسية: تم حساب قيم الانعكاسية لفلم (In_2O_3:20%Sn) بالاستعانة بالعلاقة (2-9) وتم رسم الطيف بدلالة طول الموجة كما في الشكل (4-81). يلاحظ تناقص قيم الانعكاسية بازدياد طول الموجة وتتراوح قيم الانعكاسية بين (16.09% - 5.35%) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-81) تغيرات قيم طيف الانعكاسية لفلم من (In_2O_3:20%Sn) بدلالة طول الموجة

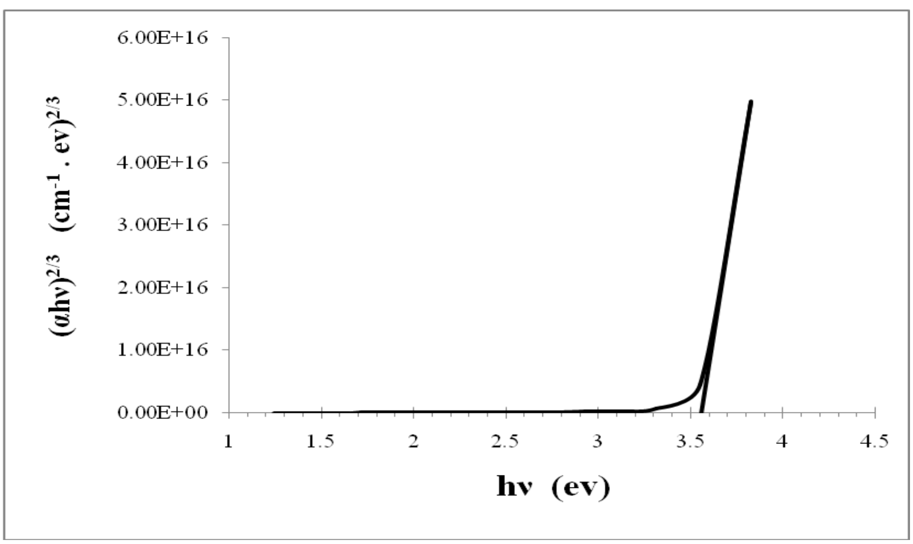
❖ <u>حساب عرض المجال المحظور:</u> هناك عدة احتمالات لانتقال الإلكترونات نتيجة لامتصاص طاقة الفوتونات الواردة إلى نصف الناقل، لذلك تم حساب المجال المحظور لكل منها بالاعتماد على العلاقات (2-18)،(2-19)،(2-20)،(2-21).



الشكل (4-82) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:20%Sn)

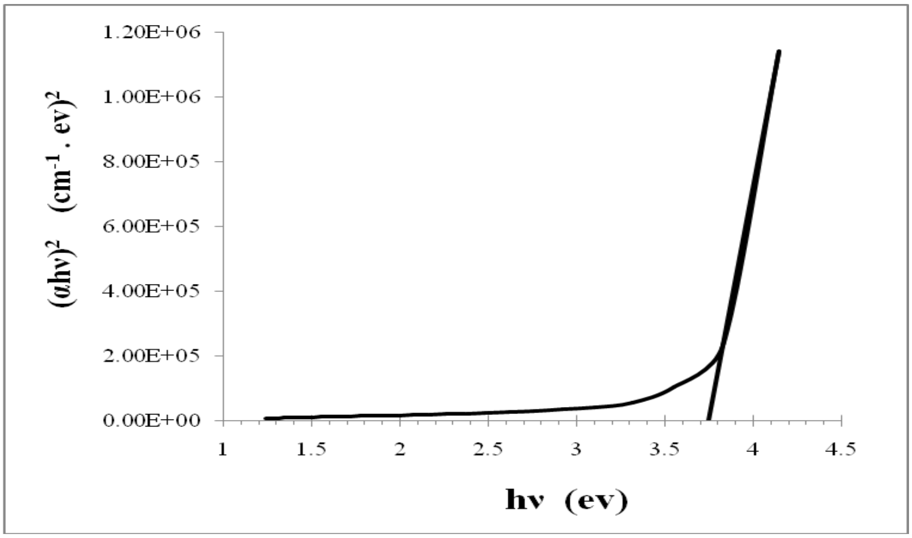
يلاحظ من الشكل (4-82) أن عرض المجال المحظور لفلم من (In_2O_3:20%Sn) في الانتقالات المباشرة المسموحة هو 3.53 ev .

كما تم حساب عرض المجال المحظور للانتقالات المباشرة الممنوعة في هذا النوع من الأفلام والشكل (4-83) يبين ذلك:



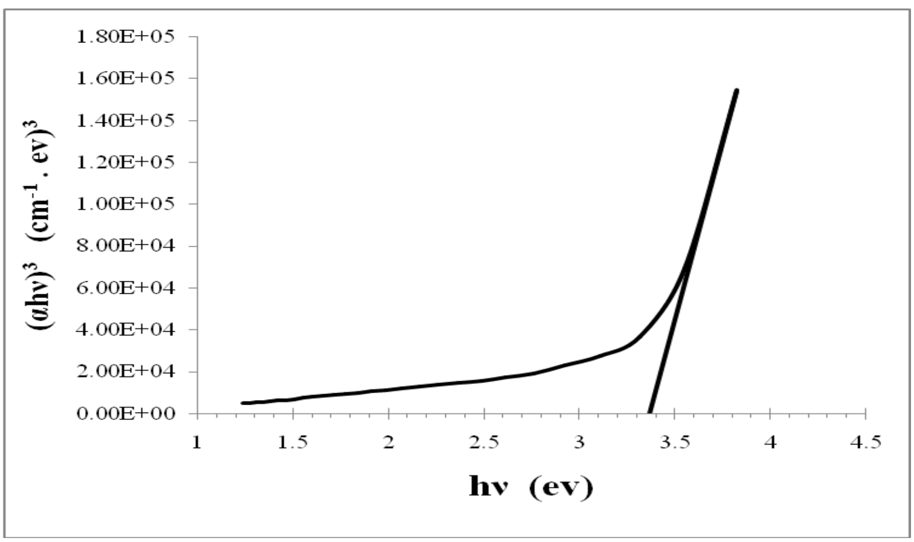
الشكل (4-83) المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:20%Sn)

إن عرض المجال المحظور في الانتقالات المباشرة الممنوعة هو 3.56 ev .
أما عرض المجال المحظور للانتقالات غير المباشرة المسموحة فتم حسابه كما هو موضح بالشكل (4-84):



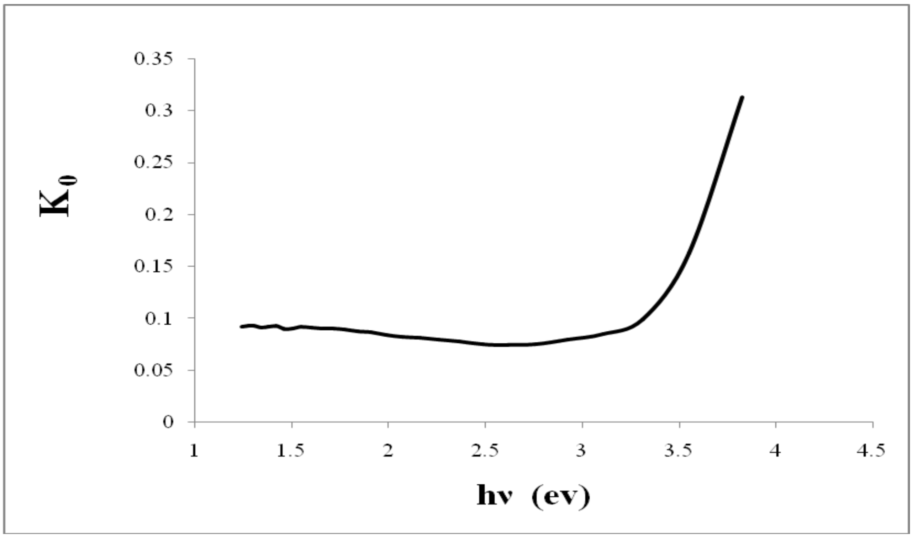
الشكل (4-84) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة لفلم من (In_2O_3:20%Sn)

يلاحظ من الشكل (4-84) أن عرض المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة المسموحة هو 3.75 ev .
يبين الشكل (4-85) أن عرض المجال المحظور في الانتقالا ت غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:20%Sn) هو 3.37 ev .



الشكل (4-85) المجال المحظور في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة لفلم من (In_2O_3:20%Sn)

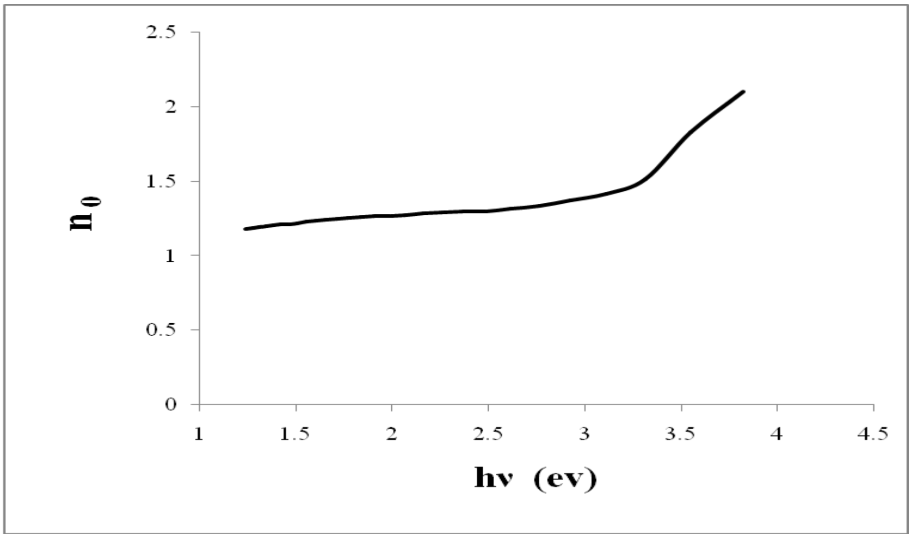
❖ حساب معامل التخامد: : تم حساب معامل التخامد لفلم من (In_2O_3:20%Sn) باستخدام العلاقة (2-12)، ثم تم رسم العلاقة البيانية لمعامل التخامد بدلالة طاقة الفوتون hv كما في الشكل (4-86):



الشكل (4-86) تغيرات قيم معامل التخامد لفلم من (In_2O_3:20%Sn) بدلالة طول الموجة

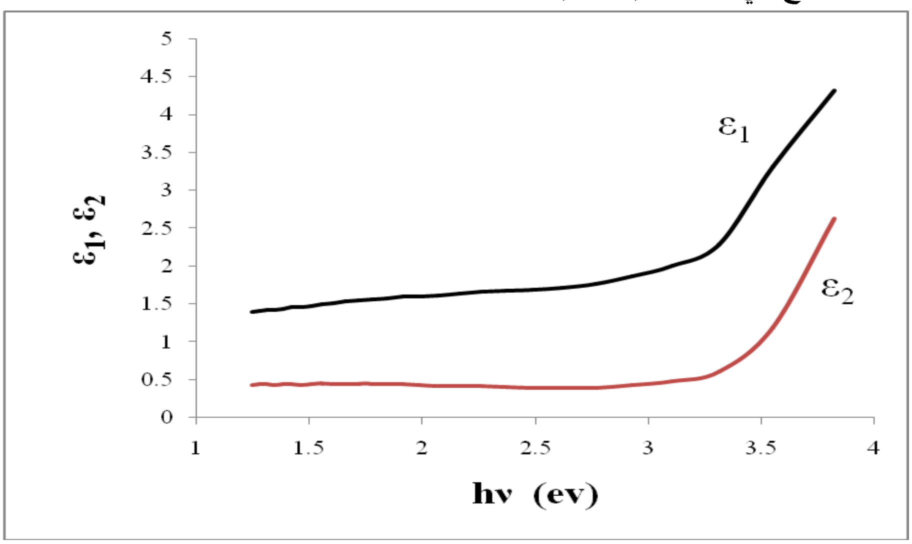
يلاحظ من طيف معامل التخامد أن أعلى قيمة امتصاص للفوتونات كانت قرب عرض المجال المحظور مما يدل على أن كافة الإلكترونات تمتص الطاقة الموافقة لعرض المجال المحظور.

❖ حساب قرينة الانكسار: تم حساب قرينة الانكسار لفلم (In_2O_3 : 20% Sn) وفق العلاقة (2-11) وتم رسم العلاقة البيانية لقرينة الانكسار بدلالة طاقة الفوتون كما في الشكل (4-87)، حيث وجد أن قرينة الانكسار لفلم رقيق من (In_2O_3 : 20% Sn) تزداد بازدياد طاقة الفوتون، وأنها تتراوح بين (1.23 – 1.83) في مجال الطيف المرئي.



الشكل (4-87) تغيرات قيم قرينة الانكسار لفلم من (In_2O_3:20%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

❖ <u>حساب ثابت العزل الكهربائي:</u> تم حساب ثابت العزل الكهربائي لفلم (In_2O_3:20%Sn) وفق العلاقتين (2-16) و (2-17)، وتم رسم العلاقة البيانية لكل من الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي بدلالة طاقة الفوتون، كما هو موضح في الشكل (4-88):

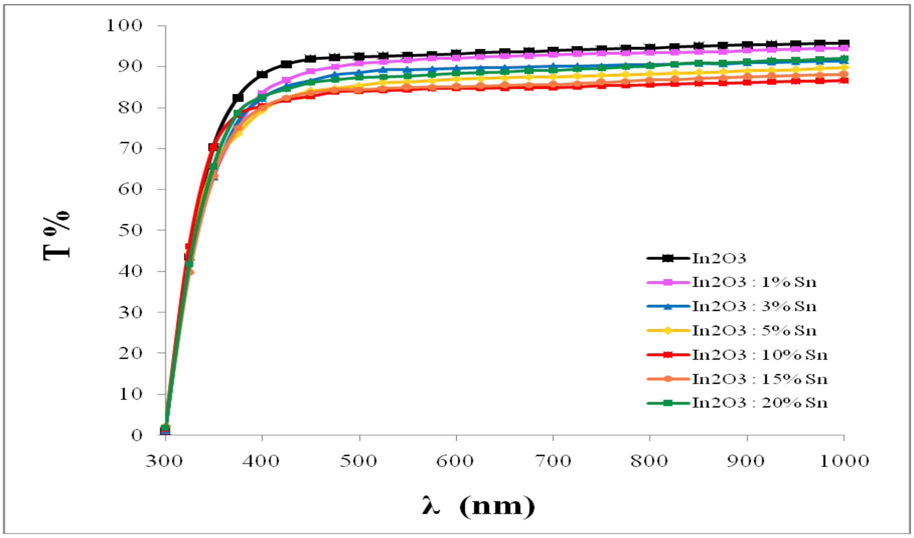


الشكل (4-88) تغيرات قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي لفلم من (In_2O_3:20%Sn) بدلالة طاقة الفوتون

يلاحظ من الشكل (4-88) أن قيم الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي متعلقة بشكل مباشر بقرينة انكسار الفلم الرقيق.

يمكن تلخيص الدراسة الضوئية بما يلي:

أعطت الأفلام المتشكلة قيـــم جيدة للنفوذية تتراوح بين 87% و 96% ضمن المجال الموجي (300-1000 nm)، حيث ازدادت قيم النفوذية مع تزايد طول الموجة لتصل إلى أعلى قيمها مع بداية مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة كما يظهر في الشكل (4-89) وهذه القيم المسجلة للنفوذية قابلة للمقارنة بالقيم الواردة في الدراسات العلمية [29].

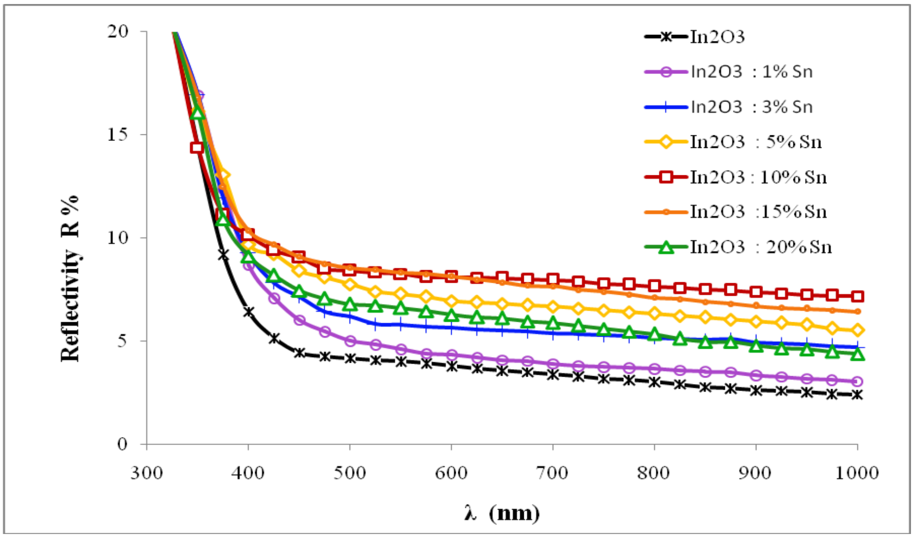


الشكل (4-89) تغيرات قيم أطياف النفوذية لأفلام أكسيد الإنديوم النقي والمشوب بالقصدير بنسب مختلفة.

يلاحظ من الشكل (4-89) أن أفلام أكسيد الإنديوم النقي تتميز بأعلى قيم للنفوذية ضمن المجال الموجي المرئي ومجال الأشعة تحت الحمراء القريبة، بينما تقل قيم النفوذية في أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير مع ازدياد نسبة تركيز الإشابة وصولاً إلى 10%، بعدها تعود قيم النفوذية إلى الازدياد لكنها بشكل عام تبقى جميعها أقل منها في الأفلام النقية.

بالنسبة للانعكاسية فقد بلغت في الأفلام المتشكلة قيمة قدرها (21%) في مجال الأشعة فوق البنفسجية من الطيف وبشكل عام تنخفض مع زيادة طول الموجة. يلاحظ أن الانعكاسية تكون أقل ما يمكن في أفلام أكسيد الإنديوم النقي، وتزداد بازدياد نسبة تركيز الشائبة في الأفلام المحضرة حتى القيمة 10% ثم تنقص بعد ذلك لكنها تبقى أعلى منها في الأفلام النقية. وتراوحت قيم الانعكاســية في مجال الأشعة المرئية من الطيف بين

(3-17%)، وتنخفض قيم الانعكاسية في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة كما يظهر في الشكل (4-90) لتتراوح بين (2-8 %).



الشكل (4-90) تغيرات قيم أطياف الانعكاسية لأفلام أكسيد الإنديوم النقي والمشوب بالقصدير بنسب مختلفة.

كما تم حساب الفجوة الطاقية للأفلام المحضرة والجدول (4-52) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها.

الجدول (4-10) قيم الفجوة الطاقية المحسوبة للانتقالات الإلكترونية.

نوع الفلم	تركيز الإشابة (Sn%)	الفجوة الطاقية للانتقالات الإلكترونية المسموحة		الفجوة الطاقية للانتقالات الإلكترونية الممنوعة	
		المباشرة (ev)	غير المباشرة (ev)	المباشرة (ev)	غير المباشرة (ev)
In_2O_3	0	3.55	3.78	3.57	3.42
ITO	1	3.55	3.78	3.56	3.35
ITO	3	3.54	3.77	3.56	3.34
ITO	5	3.54	3.76	3.55	3.34
ITO	10	3.49	3.67	3.54	3.33
ITO	15	3.52	3.74	3.55	3.35
ITO	20	3.53	3.75	3.56	3.37

نجد من الجدول (4-10) أن متوسط قيمة الفجوة الطاقية للانتقالات الإلكترونية المسموحة المباشرة هي 3.53 ev وللانتقالات الإلكترونية المسموحة غير المباشرة 3.75 ev وللانتقالات الإلكترونية الممنوعة المباشرة هي 3.56 ev وللانتقالات الإلكترونية الممنوعة غير المباشرة 3.36 ev وهي نتائج قابلة للمقارنة بالدراسات العالمية [25,36].

وبدراسة العينات وفق تقانة الإيليبسومتر تمكنا من قياس سماكة الأفلام الرقيقة المحضرة حيث تراوحت السماكات بين 70.00 nm و 73.24 nm، وبالاعتماد على العلاقات المذكورة سابقاً تم حساب قرينة الانكسار حيث أنها تروواحت بين 1.13 و 1.88 في المجال المرئي من الطيف الكهرطيسي [33-35].

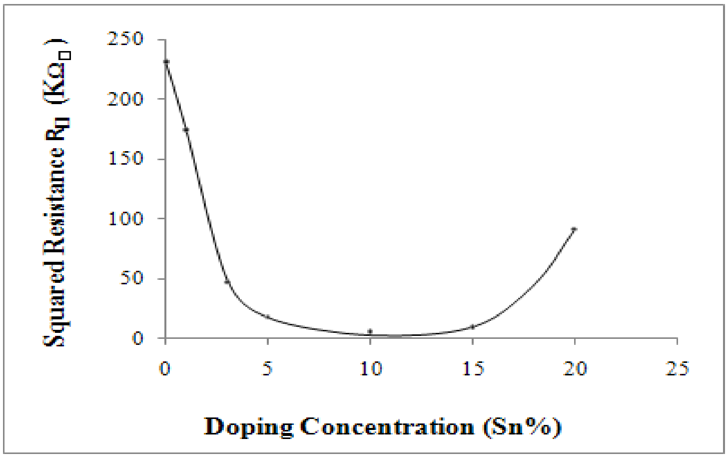
4-4- الدراسة الكهربائية:

تمت دراسة الأفلام الرقيقة المحضرة من أكسيد الأنديوم المشوب بالقصدير كهربائياً وذلك بقياس المقاومة المربعة. يبين الجدول (4-11) قيم المقاومة للأفلام المحضرة بتراكيز مختلفة وطبقات متزايدة [3,4,11,31,32].

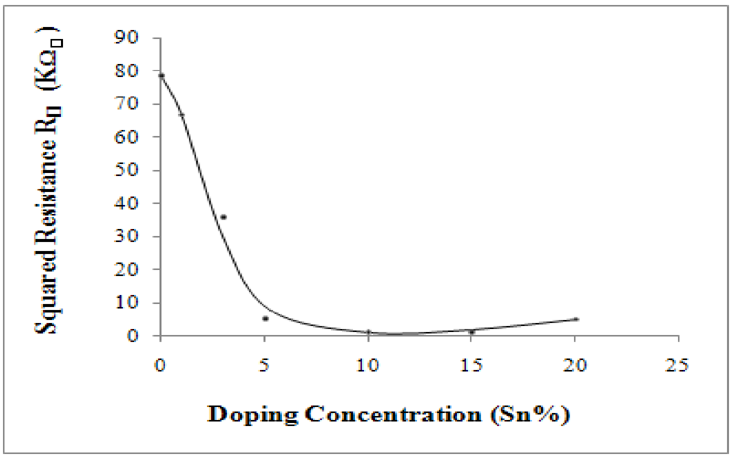
الجدول (4-11) قيم المقاومة المربعة $R_{\square}$ مقدرة بالـ ($k\Omega_{\square}$) للعينات المحضرة بتراكيز مختلفة وطبقات متزايدة.

عدد الطبقات					
طبقة واحدة		طبقتان		ثلاث طبقات	
تركيز الشائبة (Sn%)	المقاومة المربعة ($k\Omega_{\square}$)	تركيز الشائبة (Sn%)	المقاومة المربعة ($k\Omega_{\square}$)	تركيز الشائبة (Sn%)	المقاومة المربعة ($k\Omega_{\square}$)
0	232.00	0	78.49	0	10.63
1	175.60	1	66.66	1	5.50
3	47.00	3	35.83	3	0.95
5	17.82	5	5.25	5	0.43
10	5.68	10	1.13	10	0.13
15	9.95	15	1.20	15	0.40
20	91.51	20	4.96	20	0.71

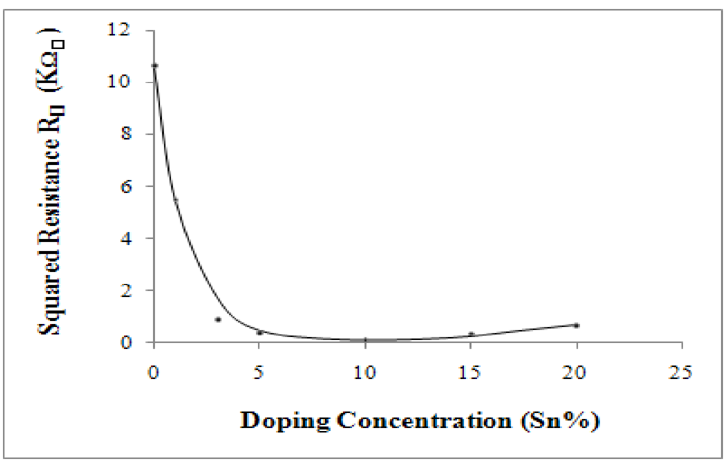
تم تمثيل تابعية المقاومة المربعة $R_{\square}$ لتركيز الشائبة من أجل الأفلام المتماثلة بعدد الطبقات كما في الأشكال التالية:



الشكل (4-91) تغيرات قيم المقاومة المربعة R□ مع تركيز الشائبة في الأفلام ذات الطبقة الواحدة.



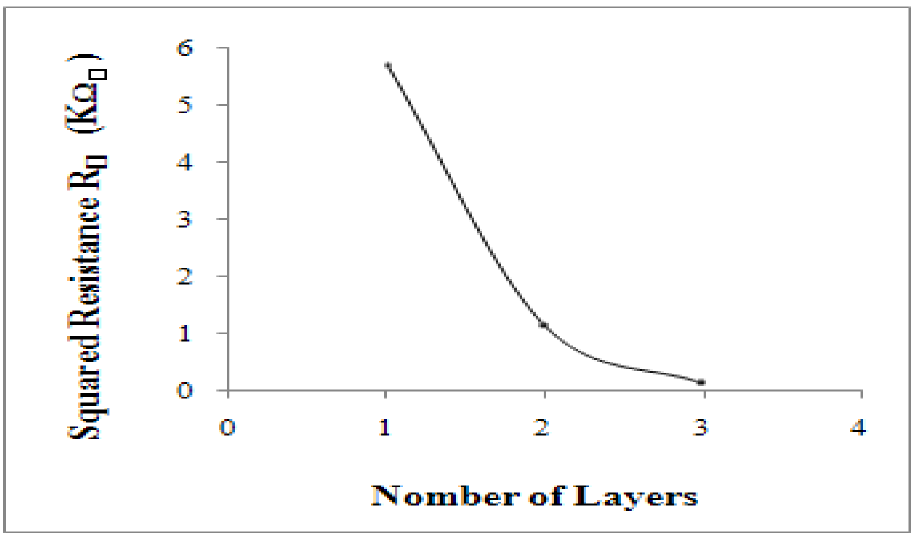
الشكل (4-92) تغيرات قيم المقاومة المربعة R□ مع تركيز الشائبة في الأفلام ذات الطبقتين.



الشكل (4-93) تغيرات قيم المقاومة المربعة R□ مع تركيز الشائبة في الأفلام ذات الطبقات الثلاث.

يلاحظ من الأشكال (4-91)، (4-92)، (4-93) أن المقاومة المربعة $R_{\square}$ تتناقص بداية لتصل إلى قيمة دنيا توافق تركيز الإشابة 10% ثم تزداد من أجل تراكيز إشابة أكبر من 10%، لأنه عند تراكيز أكبر لن تسلك شوارد القصدير سلوك الشائبة المانحة بسبب التركيز العالي الذي يجعل إحدى شوارد القصدير المجاورة تميل إلى التحول من شاردة قصدير رباعية إلى شاردة قصديري ثنائية وتشكل عيباً معقداً يمتلك شحنة كهربائية تساوي (+3) لا تساهم في الناقلية الكهربائية، مما يؤدي إلى ارتفاع قيمة المقاومة النوعية كما ذكر سابقاً.

يمكن دراسة تابعية قيم المقاومة المربعة لعدد طبقات التغطية من أجل الأفلام المشوبة بنسبة 10% من خلال الشكل البياني التالي:



الشكل (4-94) تغيرات قيم المقاومة المربعة $R_{\square}$ بدلالة عدد طبقات التغطية في الأفلام المشوبة بنسبة 10%.

نجد من الشكل (4-94) أن المقاومة المربعة $R_{\square}$ تتناقص بازدياد عدد طبقات التغطية لتبلغ قيمة دنيا قدرها $130\ \Omega_{\square}$ في الأفلام المشوبة بنسبة 10% ذات الطبقات الثلاث.

الاستنتاجات والتوصيات

من المعروف أن الأفلام الرقيقة تستخدم في كثير من المجالات التطبيقية والصناعية، وتحضر عادة باتباع تقانات معقدة ومكلفة، مما جعلنا نبحث في تقانات جديدة سهلة وسريعة وأقل كلفة كتقانة الــ Sol-Gel، حيث أن الأفلام التي تم تحضيرها في هذا البحث بالاعتماد على هذه التقانة أعطت نتائج جيدة قابلة للمقارنة بالدراسات العالمية. ونلخص هذه النتائج بما يلي:

١ – تم تحضير أفلام أكسيد الإنديوم النقي من كلوريد الإنديوم $InCl_3$، كما تم تحضير أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير بنسب 1% - 3% - 5% - 10% - 15% - 20% من كلوريد الإنديوم $InCl_3$ وكلوريد القصدير $SnCl_4$ غير المميهين. تم الترسيب على شرائح من الزجاج الصودي بطريقة التغطية بالتدفق Flow Coating، وعولجت حرارياً بالدرجة 500 °C لمدة ساعة كاملة.

٢ – درست العينات باستخدام تقانة مطيافية انعراج الأشعة السينية XRD. وقد دلت الأطياف المسجلة للأفلام المحضرة على تشكل البنية البلورية لأفلام أكسيد الإنديوم وأفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير وفق نموذج الشبكة المكعبة bixbyite-type.

٣ – أظهرت دراسة المجهر الإلكتروني الماسح SEM أن بنية الأفلام المحضرة هي بنية نانوية متعددة التبلور وأن حبيباتها النانوية متوزعة بشكل متجانس.

٤ – وتم قياس سماكات الأفلام وفق تقانتي الإليبسومتر بالنسبة للعينات الرقيقة والبروفيلومتر بالنسبة للعينات السميكة نسبياً ووجد أن السماكة الوسطية للأفلام المكونة من طبقة واحدة هي 71.63 nm .

٥ – تمت دراسة تأثير كل من اختلاف تراكيز الإشابة وعدد طبقات التغطية على قياس الحبيبة البلورية التي بلغت أكبر حجم لها في الأفلام المشوبة بالقصدير بنسبة 10% وفي الأفلام ذات الطبقات الثلاث.

٦ – عند دراسة الخصائص الضوئية للأفلام المحضرة المكونة من طبقة واحدة، وجد بشـــكل عام أن نفوذيـــة الأفـــلام تتزايد مع تزايد الطول الموجي ضمن المجال (300-1000 nm).

٧ – تبين أن نفوذية الأفلام النقية كانت أعلى منها في الأفلام المشوبة وبلغت 96% في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة، حيث تناقصت قيم النفوذية بازدياد تركيز الشائبة وصولاً إلى التركيز 10% فبلغت قيمة النفوذية 87% في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة.

٨ – بلغت الانعكاسية في هذا المجال 20% وتناقصت قيمها مع زيادة الطول الموجي ومع ازدياد تركيز الشائبة حتى 10% أيضاً، حيث تراوحت قيمها بين (3-17 %) في مجال الأشعة المرئية من الطيف و (2-8 %) في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة.

٩ – تم حساب الفجوة الطاقية الوسطية فكانت 3.75 ev للانتقالات المسموحة المباشرة و3.54 ev للانتقالات المسموحة غير المباشرة و 3.53 ev للانتقالات الممنوعة المباشرة و3.56 ev للانتقالات الممنوعة غير المباشرة، أما قرينة الانكسار فقد تراوحت بين 1.13 و1.88، وهي قابلة للمقارنة مع النتائج العالمية.

١٠ –تمت دراسة الأفلام المحضرة كهربائياً بإيجاز فتم قياس المقاومة المربعة وتبين أنها تتناقص وتأخذ قيمة صغرى توافق تركيز الإشابة 10% ثم تزداد من أجل تراكيز إشابة أكبر من 10% بسبب تشكل العيب المعقد ذي الشحنة (3+) التي لا تساهم في الناقلية الكهربائية، ولوحظ أن المقاومة المربعة $R_{\square}$ تتناقص بازدياد عدد طبقات التغطية لتبلغ قيم دنيا قدرها $130\ \Omega_{\square}$ في الأفلام المشوبة بنسبة 10% ذات الطبقات الثلاث.

أخيراً يمكن القول بأن أفلام أكسيد الإنديوم المشوب بالقصدير بنسبة 10% تمثل الحل الأوسط بين جميع الأفلام لأنها:

١) تميزت ببنية بلورية نانوية متجانسة.

٢) نفوذية عالية في المجال المرئي والأشعة الحمراء القريبة وانعكاسية عالية للأشعة الحمراء البعيدة.

٣) ناقلية كهربائية جيدة.

وبالتالي يمكن الاســـتفادة من تقنية ترسيب الأفلام الرقيقة بطريقة المحلول الجيلاتيني Sol-Gel وخاصة طريقة التغطية بالتدفق في الحصول على:

١) أفلام مخففة لانعكاس الأشعة الشمسية لاستخدامها في تحويل الطاقة الشمسية (الفوتوفلطائي والحراري) وذلك لرخص تكلفة هذه التقنية وسهولة استخدامها وتوفيرها الكبير للمواد المستخدمة في التحضير.

٢) يمكن أن يستثمر مثل هذا النوع من الأفلام الرقيقة في تطبيقات هامة كالحساسات الغازية لما تتمتع به من بنية نانوية الأبعاد متجانسة.

٣) يمكن استخدام الأفلام المحضرة بهذه الطريقة كإلكترودات في شاشات البلورات السائلة كونها تتمتع بمقاومة كهربائية منخفضة.

٤) من الممكن استخدام هذه النوع من الأفلام كإلكترودات فعالة في النوافذ الذكية.

المراجع الأجنبية والعربية

[1] ABBAS B., 1999- **Linear and Nonlinear Optical Phenomena in Thin Sol-Gel Organic-Inorganic Films**. Ph.D. Thesis, The University of Reading - United Kingdom.

[2] ABDULLAH W.M., 2006- **Study of The Electrical And Optical Properties of Thin Films Deposited by Sol-Gel Methods (Technique)**. Ph.D. Thesis, University of Aleppo.

[3] AEGERTER M.A., AL-DAHOUDI N., 2006- **Comparative Study of Transparent Conductive In_2O_3:Sn (ITO) Coatings Made Using a Sol and a Nanoparticle Suspension**. *Thin Solid Films*, **502**, 193-197.

[4] ALAM M.J., CAMERON D.C., 2002- **Investigation of Annealing Effects on Sol–Gel Deposited Indium Tin Oxide Thin Films in Different Atmospheres**. *Thin Solid Films*, **420-421**, 76-82.

[5] ALHAMED M., 1987- **Utilisation des Conducteurs Transparents SnO_2 et In_2O_3 Dope Sn Dans la Conversion de l'energie Solaire**. Ph.D. Thesis, Academie de Montpellier - France.

[6] AL-HAMED M., 2008- **Preparation of Indium Oxide Thin Films by Sol-Gel Technique and Studying Its Structural, Optical and Electrical Properties, Comparing to The Indium Oxide Thin Films Prepared by Spray Technique.** *Research Journal of Aleppo University*, **58**.

[7] BEAURAIN A., LUXEMBOURG D., DUFOUR C., KONCAR V., CAPOEN B., BOUAZAOUI M., 2008- **Effects of Annealing Temperature and Heat-Treatment Duration on Electrical Properties of Sol-Gel derived Indium-Tin-Oxide Thin Films**. *Thin Solid Films*, **516**, 4102-4106.

[8] BISWAS P.K., DE A., PRAMANIK N.C., CHAKRABORTY P.K., ORTNER K., HOCK V., KORDER S., 2003- **Effects of Tin on IR Reflectivity, Thermal Emissivity, Hall Mobility and Plasma Wavelength of Sol–Gel Indium Tin Oxide Films on Glass**. *Materials Letters*, **57**, 2326-2332.

[9] BLANCHIN M.G., ROGER J.A., DAOUDI K., CANUT B., SANDU C.S., TEODORESCU V.S., 2003- **Densification of**

In_2O_3:Sn Multilayered Films Elaborated by The Dip-Coating Sol–Gel Route. *Thin Solid Films*, **445**, 20-25.

[10] BRINKER C.J., SCHERER G.W., 1990- **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academie Press Inc., San Diego - USA.

[11] CAMERON D.C., ALAM M.J., 2001- **Characterization of Transparent Conductive ITO Thin Films Deposited on Titanium Dioxide Film by a Sol-Gel Process**. *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 776-780.

[12] CHANG Y.T., SU C., SHEU T.-K., WAN M.-A.,FENG M.-C., HUNG W.-C., 2005- **Preparation of ITO Thin Films by Sol-Gel Process and Their Characterizations**. *Synthetic Metals*, **153**, 9-12.

[13] CHEN DINGUO, 2001- **Anti-reflection (AR) Coatings Made by Sol-Gel Processes: A Review.** *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **68**, 313-336.

[14] DOUBAL A.W., 2007, **Preparation of Multi layer Anti-Reflection Thin Film Deposited by Sol-Gel technique and Studying of their Optical and Structural Properties**. MSc. Thesis, University of Aleppo.

[15] FURMAN SH. A., TIKHONRAVOV A. V., 1992- **Basic of Optics of Multilayer Systems**. Gif-Sur-Yuette, Chapter 1,frontieres ed, USA, 100 pages.

[16] GU FENG, WANG SHU FEN, SONG CHUN FENG, LU MENG KAI, QI YONG XIN, ZHOU GUANG JUN, XU DONG, YUAN DUO RONG, 2003- **Synthesis and Luminescence Properties of SnO_2 Nanoparticles**. *Chemical Physics Letters*, **372**, 451-454.

[17] GUSHTEROVA P., SHARLANDJIEV B.,SCHMIDT A., PHAMA M., 2005- **On the Determination of the Optical Constants of Very Thin (L/50) Films**. *Journal of Opto-Electronics and Advanced Materials*, **7(1)**, 305-308.

[18] HAN CHI-HWAN, HAN SANG-DO, GWAK JIHYE, KHATKAR S.P., 2007- **Synthesis of IndiumTin Oxide (ITO) and Fluorine-Doped Tin Oxide (FTO) Nano-Powder by Sol–Gel Combustion Hybrid Method**. *Materials Letters*, **61**, 1701-1703.

[19] HONG SUNG-JEI, HAN JEONG-IN, 2006- **Indium Tin Oxide (ITO) Thin Film Fabricated by Indium-Tin-Organic Sol Including ITO Nanoparticle**. *Current Applied Physics*,

6S1,e206-e210.

[20] KE YU-PENG, LI ZHI-HUA, REN DONG-YAN, 2008- **Effects of Heat Treatment on Morphological, Optical and Electrical Properties of ITO Films by Sol-Gel Technique**. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **18**, 366-371.

[21] L1 ZHI-HUA, REN DONG-YAN, 2007- **Fabrication and Structure Characterization of IT0 Transparent Conducting Film by Sol-Gel Technique**. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **17**, 665-668.

[22] MIHAI D. MORARIU, 2004- **Pattern Formation by Capillary Instabilities in Thin Films**. PH. D. Thesis, University of Groningen- The Netherlands.

[23] PANDY V., MEHTA N.,TRIPATHIA S.K.,KUMAR A., 2005- **Optical Band Gap and Optical Constants in Se 85 te 15-xpb$_x$ Thin Films**. *Chalcogenide Letters*, **2(5)**, 39-44.

[24] POZNYAK S.K., GOLUBEV A.N., KULAK A.I., 2000- **Correlation Between surface Properties and Photocatalytic and Photoelectrochemical Activity of In_2O_3 Nanocrystalline Films and Powders**. *Surface Science*, **454-456**, 396-401.

[25] POZNYAK S.K., KULAK A.I., 2000- **Characterization and Photoelectrochemical Properties of Nanocrystalline In_2O_3 Film Electrodes**. *Electrochimica Acta*, **45**, 1595-1605.

[26] PRINCE J.J., RAMAMURTHY S., SUBRAMANIAN B., SANJEEVIRAJA C., JAYACHANDRAN M., 2002- **Spray Pyrolysis Growth and Material Properties of In_2O_3 Films**. *Journal of Crystal Growth*, **240**, 142–151.

[27] REN DONG-YAN, LI ZHI-HUA, 2006- **Preparation of ITO Transparent Conductive film by Sol-Gel Method**. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **16**, 1358-1361.

[28] ROGER J.A., DAOUDI K., CANUT B., BLANCHIN M.G., SANDU C.S., TEODORESCU V.S., 2002- **Tin-Doped Indium Oxide Thin Films Deposited by Sol–Gel Dip-Coating Technique**. *Materials Science and Engineering*, **C 21**, 313-317.

[29] ROZATI S.M., GANJ T., 2004- **Transparent Conductive Sn-Doped Indium Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique**. *Renewable Energy*, **29**, 1671-1676.

[30] SAWADA YUTAKA, KOBAYASHI CHIKAKO, SEKI SHIGEYUKI, FUNAKUBO HIROSHI, 2002- **Highly-Conducting Indium-Tin-Oxide Transparent Films**

Fabricated by Spray CVD Using Ethanol Solution of Indium (III) Chloride and Tin (II) Chloride. *Thin Solid Films*, **409**, 46-50.

[31] SEKI S., SAWADA Y., OGAWA M., YAMAMOTO M., KAGOTA Y., SHIDA A., IDE M., 2003- **Highly Conducting Indium-Tin-Oxide Transparent Films Prepared by Dip-Coating with an Indium Carboxylate Salt**. *Surface and Coatings Technology*, **169 –170**, 525-527.

[32] SEKI SHIGEYUKI, OTA RYOKO, SAWADA YUTAKA, OGAWA MAKOTO, NISHIDE TOSHIKAZU, SHIDA AZUSA, IDE MIEKO, 2003- **Indium-tin-oxide films prepared by dip coating using an ethanol solution of indium chloride and tin chloride**. *Surface and Coatings Technology*, **169-170**, 521-524.

[33] STOICA T.F., GARTNER M., LOSURDO M., TEODORESCU V., BLANCHIN M., STOICA T., ZAHARESCU M., 2004- **Spectro-ellipsometric Study of The Sol–Gel Nanocrystalline ITO Multilayer Films**. *Thin Solid Films*, **455-456**, 509-512.

[34] STOICA T.F., TEODORESCU V.S., BLANCHIN M.G., STOICA T.A., GARTNER M., LOSURDO M., ZAHARESCU M., 2003- **Morphology, Structure and Optical Properties of Sol-Gel ITO Thin Films**. *Materials Science and Engineering*, **b101**, 222-226.

[35] VALENCIA H.Y., MORENO L.C., ARDILA A.M., 2008- **Structural, Electrical and Optical Analysis of ITO Thin Films Prepared by Sol–Gel**. *Microelectronics Journal*, **J**, 036-037.

[36] ZHANG XUEAO, WU WENJIAN, TIAN TIAN, MAN YAHUI, WANG JIANFANG, 2008- **Deposition of Transparent Conductive Mesoporous Indium Tin Oxide Thin Films by a Dip Coating Process**. *Materials Research Bulletin*, **43**, 1016-1022.

[٣٧] **قدور** طه، **محمد** إسماعيل، 1994- **علم البلورات**. منشورات جامعة حلب – كلية العلوم.

[٣٨] **حمزة** محمد ربيع، 2004- **المدخل إلى الجسم الصلب**. منشورات جامعة حلب – كلية العلوم.

[٣٩] **شهابي** منى، 2003- **فيزياء الجسم الصلب**. منشورات جامعة حلب- كلية العلوم.

[٤٠] **فارع** عبد الله محمد محمد، 2002- **دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الزنك المشوب بمجموعة من الهالوجينات والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري**. أطروحة ماجستير، الجامعة المستنصرية – العراق.

[٤١] **داود** فريال، 2000- **دراسة الصفات الضوئية والكهربائية بطريقتي التبخير والترسيب الحراري لأغشية SnO_2 الرقيقة** . أطروحة ماجستير، الجامعة المستنصرية- العراق.

[٤٢] **عبد الله** وائل، 2000- **دراسة نفوذية أغشية رقيقة محضرة بترسيب طبقتين مانعتين للانعكاس**. أطروحة ماجستير- كلية العلوم- جامعة حلب.

Preparing Thin Films from Indium Oxide Doped with Tin (ITO) by (Sol-Gel) Technique and Studying their Structural and Optical Properties

Thesis Submitted for Msc.In Physics

By

Roula Elias Mardini

Supervised By

Prof. Dr. Mustafa Afyuni
Department of physics
faculty of science
University of Aleppo

Prof.Dr. Mounir Al-hamed
Department of physics
faculty of science
University of Aleppo

Indium oxide (In_2O_3) and Indium tin oxide (ITO) thin films have been successfully prepared by Sol-Geldip-coating process using indium chloride and tin chloride as precursors, heat treated at 500^{o}C and annealed at 200^{o}C for 15 min.

The structural and morphological properties of these films have been investigated using XRD, SEM and Ellepsometry. XRD results confirmed the crystallization of (In_2O_3) and (ITO) thin films with bixbyite-type. SEM results revealed the nano-polycrystalline structure for all prepared films with homogenous distribution.

The influence of different dopant concentrations and number of coating cycles on The structural and morphological properties have been also studied. The size of the grains increased with increasing both dopant concentration up to 10%, and number of deposited layers. The 10% Sn-doped films consisted of three layers had the greatest grain size as shown in fig.1.

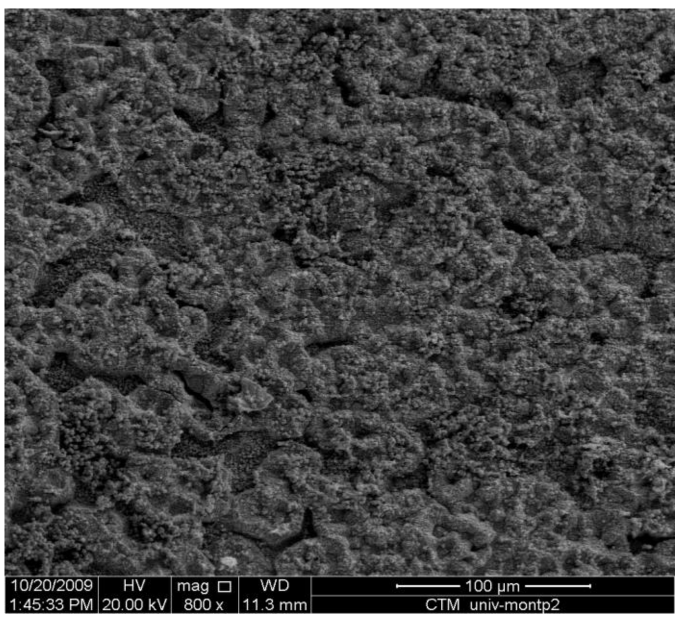


Fig.1: SEM image of 10% three layered ITO thin film heat treated at 500^{o}C for 1h and annealed at 200^{o}C for 15 min.

The optical properties of these films have been investigated using UV-VIS and Ellepsometry. The films generally showed high transmittance from 87% to 96% in the visible/near infrared regions of electromagnetic spectrum. The transparency increased with higher

wavelength, but decreased with higher dopant concentration up to 10% as shown in fig.2.

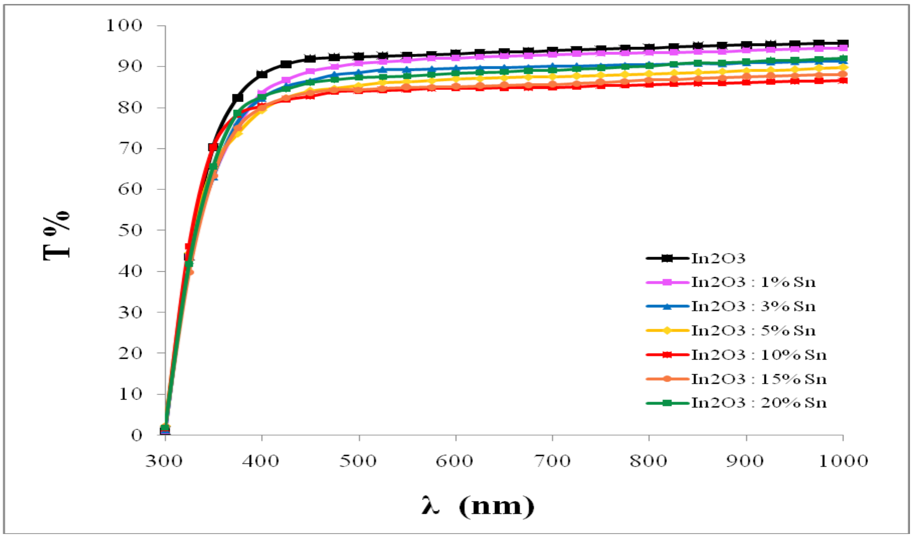


Fig.2: Transmission spectra of In_2O_3 and different doping concentrated ITO.

The reflectance was of order of 21% near the UV region and dwindle with both higher wavelength and greater doping concentration up to 10% as shown in fig.3.

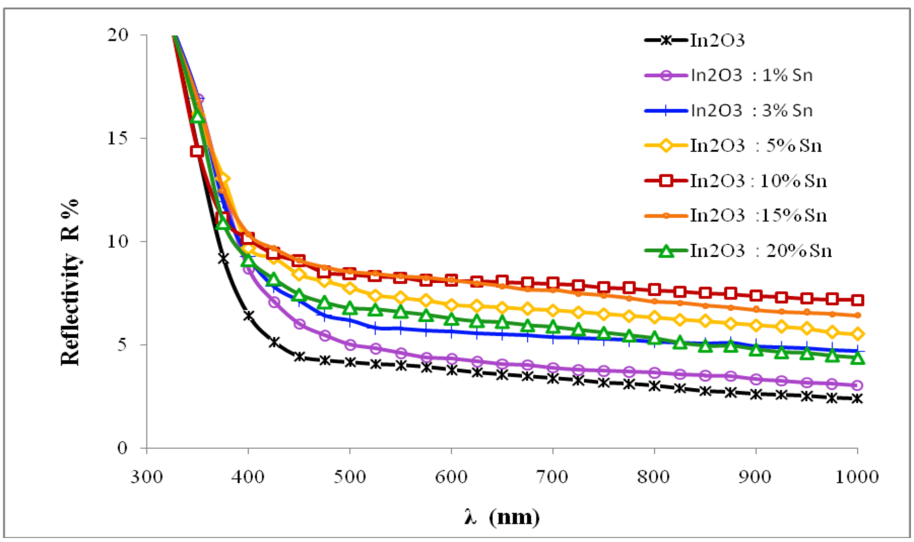


Fig.3: Reflectivity spectra of In_2O_3 and different doping concentrated ITO.

The band gap of the films have been calculated, the results have been arranged in table 1.

Table 1: calculated band gaps for different electronic transitions.

Kind of film	Doping concentration (Sn%)	Direct allowed transitions (ev)	Indirect allowed transitions (ev)	Direct forbidden transitions (ev)	Indirect forbidden transitions (ev)
In_2O_3	0	3.55	3.78	3.57	3.42
ITO	1	3.55	3.78	3.56	3.35
ITO	3	3.54	3.77	3.56	3.34
ITO	5	3.54	3.76	3.55	3.34
ITO	10	3.49	3.67	3.54	3.33
ITO	15	3.52	3.74	3.55	3.35
ITO	20	3.53	3.75	3.56	3.37

The band gap has found to be in the range of 3.53 ev for direct allowed electronic transitions, 3.75 ev for indirect allowed, 3.56 ev for direct forbidden, and 3.36 ev for indirect forbidden transitions. The refraction index varied between 1.13 and 1.88 in the visible range.

The squared resistance $R_{\square}$ of the deposited films has been measured. The ITO thin films containing 10% Sn showed a minimum square resistance of $R_{\square}$ =130Ω in the three layered thin films as depicted in table 2. Greater doping concentration formed a complex compound with (+3) charge that did not contribute to the conductivity.

University of Aleppo
Faculty of Science
Department of physics

Preparing Thin Films from Indium Oxide Doped with Tin (ITO) by (Sol-Gel) Technique and Studying their Structural and Optical Properties

Thesis Submitted for Msc. In Physics

By

Roula Elias Mardini

Aleppo - 2010